



Vers une amélioration des performances et de la durabilité de cellules photovoltaïques organiques par l'application d'un film composite multifonctionnel

Anthony Perthue

► To cite this version:

Anthony Perthue. Vers une amélioration des performances et de la durabilité de cellules photovoltaïques organiques par l'application d'un film composite multifonctionnel. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22441 . tel-01069015

HAL Id: tel-01069015

<https://theses.hal.science/tel-01069015>

Submitted on 26 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2441

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R Sciences et Technologies
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 783

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **PERTHUE Anthony**

Ingénieur ESIREM / Master 2 « Chimie des Interfaces et Matériaux »

**VERS UNE AMELIORATION DES PERFORMANCES ET DE
LA DURABILITE DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES
ORGANIQUES PAR L'APPLICATION D'UN FILM
COMPOSITE MULTIFONCTIONNEL**

Soutenue publiquement le 25 Février 2014, devant la commission d'examen :

Président :	RATIER Bernard	Professeur des Universités
Rapporteurs :	ALLONAS Xavier	Professeur des Universités
	JOBIC Stéphane	Directeur de Recherches CNRS
Examineurs :	BOUTINAUD Philippe	Professeur des Universités
	CROS Stéphane	Ingénieur CEA
	GARDETTE Jean-Luc	Professeur des Universités

N° d'Ordre : D.U. 2441

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 783

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **PERTHUE Anthony**

Ingénieur ESIREM / Master 2 « Chimie des Interfaces et Matériaux »

**VERS UNE AMELIORATION DES PERFORMANCES ET DE
LA DURABILITE DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES
ORGANIQUES PAR L'APPLICATION D'UN FILM
COMPOSITE MULTIFONCTIONNEL**

Soutenue publiquement le 25 Février 2014, devant la commission d'examen :

Président :	RATIER Bernard	Professeur des Universités
Rapporteurs :	ALLONAS Xavier	Professeur des Universités
	JOBIC Stéphane	Directeur de Recherches CNRS
Examineurs :	BOUTINAUD Philippe	Professeur des Universités
	CROS Stéphane	Ingénieur CEA
	GARDETTE Jean-Luc	Professeur des Universités

« A scientist is happy, not in resting on his attainments but in the steady acquisition of fresh knowledge »

Max Planck

Ces remerciements s'adressent en premier lieu au Fond Européen de Développement Régional (FEDER) et à la région Auvergne qui ont co-financé ce travail de recherche.

Cette thèse a été menée au sein des équipes « Photochimie » et « Matériaux Inorganiques » de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Je tiens donc à remercier les responsables de ces deux équipes qui m'ont accueilli dans leurs structures, à savoir Claire Richard et Rachid Mahiou. J'adresse également mes remerciements à Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF, ainsi qu'aux actuels responsables des équipes « Photochimie » et « Matériaux Inorganiques », à savoir Mohamed Sarakha et Fabrice Leroux.

Je tiens à remercier Bernard Ratier, Professeur à l'Université de Limoges, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Xavier Allonas, Professeur à l'Université de Haute Alsace, et Stéphane Jobic, Directeur de Recherches au CNRS, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Blaise Pascal. Je remercie également Stéphane Cros, Ingénieur CEA, pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse qui ont su m'encadrer, me faire confiance et me soutenir durant ces trois années de thèse, Jean-Luc Gardette et Philippe Boutinaud, tous deux professeurs à l'Université Blaise Pascal. Je remercie également Sandrine Therias, Directrice de Recherches au CNRS et Damien Boyer, Maître de conférences à l'ENSCCF, pour les conseils qu'ils m'ont prodigué tout au long de ce travail. Un grand merci à Pierre-Olivier Bussière, Maître de conférences à l'ENSCCF pour son écoute et les nombreux conseils qu'il m'a apporté.

Je souhaite exprimer mes remerciements aux personnes ayant contribué à l'obtention des résultats expérimentaux. Ainsi je remercie Nathalie Caperaa, Rodolphe Thirouard, Claire Poncet et Guillaume Voyard pour leurs soutiens techniques indispensables. Je remercie également Joël Cellier pour les DRX, Anne-Marie Gélinaud pour les clichés MEB, Stéphane Cros et Balthazar Lechene pour les mesures d'IPCE, Elodie Petit pour le Raman (bien que finalement peu exploité dans la thèse) Rodolphe Deloncle et Jérôme Deschamps de la société Revlum pour leur aide en synthèse et enfin Rémi Carminati pour les précieuses informations et l'aide qu'il nous a apporté dans la compréhension du phénomène de diffusion de la lumière.

Je souhaite remercier tout particulièrement l'ensemble des personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois années. Je remercie notamment les personnes qui m'ont accueilli à mon arrivé au sein des équipes Matériaux Inorganiques et Photochimie : Yasser, Jérémy, Claire, Nadiège, Elodie, Nathalie, Xavier, Audrey, Nathalie, Julien, Jeanne-Marie, Jean-François, Aurélie, Anne, Guilène et j'en oublie, mais sachez que je vous remercie pour votre accueil chaleureux.

Je tiens à remercier les personnes que j'ai côtoyé au cours de ces trois années et avec qui j'ai pu partager des idées, des discussions, des moments... : Aurélien, Justine, Ludovic, Denis, Anthony (le petit), Geniia, Isabel, Audrey, Tony, Nadège, Ahmedou, Numéro 2 et encore une fois tous ceux que j'oublie !

Merci aux personnes ~~que j'écrase~~ avec qui je joue au badminton régulièrement et qui sont de féroces adversaires : Guillaume, Claire, Margaux, Tiffany... merci à vous pour ces bons moments partagés.

Et enfin merci aux personnes dont l'amitié est aussi importante à mes yeux que le diplôme obtenu à la fin de ces trois années...

Merci Romain et merci à ton canapé ! Je suis très heureux d'avoir appris à te connaître et j'espère que nous continuerons dans ce sens et n'oublies pas : Winter is coming ! Certes, mais bon, c'est tous les ans...

Merci Steeve, tu es un sage, tes conseils sont toujours précieux et j'espère que nous continuerons à nous voir malgré ton départ...de l'autre coté de la route ! Ne change pas !

Merci Alexis et Camille mes cobureauteurs ! Vous êtes deux personnes exceptionnelles qui ont contribué à faire de ces années de thèse un véritable délice.

C'est finalement à ma famille que s'adressent ces remerciements : mes parents pour commencer, qui m'ont toujours soutenu dans mes projets et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui, merci à vous. Et bien entendu merci à toi Charlotte qui m'a suivi jusqu'en Auvergne, m'a supporté, m'a soutenu plus que tout autre et m'a tellement apporté d'attention et d'amour ces quelques années, pour tout cela je te remercie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES	7
I. HISTORIQUE	9
II. DESCRIPTION GENERALE DES CPO	10
II.1. Structure et fonctionnement	10
II.1.1. Structure générale	10
II.1.2. Mécanisme de conversion photovoltaïque	11
II.2. La couche active	13
II.2.1. Morphologie de la couche active	13
II.2.2. Le matériau donneur : P3HT	14
II.2.3. Le matériau accepteur : PC ₆₀ BM	15
II.2.4. La couche active : P3HT:PC ₆₀ BM	16
II.3. Dégradation des cellules	17
II.4. Amélioration de la durée de vie	18
III. ENCAPSULATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	21
III.1. Systèmes d'encapsulations	22
III.2. Multicouche organique/inorganique	23
III.3. Multicouche polymère/argile	25
III.4. Polymères hybrides	26
III.5. Nanocomposite polymère/argile	26
III.6. Bilan	27
IV. ENCAPSULATION MULTIFONCTIONNELLE	27
IV.1. Down-conversion	28
IV.1.1. Principe	28
IV.1.2. Application aux cellules photovoltaïques	29
IV.2. Down-shifting	31
IV.2.1. Principe	31
IV.2.2. Application aux cellules à base de P3HT	33
IV.3. Choix du luminophore pour notre étude	36
V. CONCLUSION	38
CHAPITRE II : ELABORATION, CARACTERISATION DES CHARGES ET DES COMPOSITES	41
I. ETAT DE L'ART	43
I.1. Découverte	43
I.2. Structure et luminescence	44
I.2.1. Structure cristalline de SrAl ₂ O ₄	44
I.2.2. Structure électronique de SrAl ₂ O ₄ (: Eu ²⁺ ou non)	45
I.2.3. Propriétés de photoluminescence de SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺	45
I.2.4. Luminescence persistante de SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺ , Dy ³⁺	47
II. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE SrAl ₂ O ₄ (Eu ²⁺ , Dy ³⁺)	48
II.1. La synthèse par voie solide modifiée	48
II.1.1. Principe	48
II.1.2. Conditions de synthèse	48
II.1.3. Caractérisations cristallographiques	49
II.1.4. Granulométrie	50
II.2. La synthèse par co-précipitation hydrothermale	51
II.2.1. Principe	51
II.2.2. Conditions de synthèse	52
II.2.3. Caractérisations cristallographiques	52
II.3. La synthèse Pechini	55

II.3.1. Principe.....	55
II.3.2. Conditions de synthèse.....	55
II.3.3. Caractérisations cristallochimiques.....	56
II.3.4. Spectroscopie infrarouge.....	56
II.3.5. Caractérisations morphologiques.....	57
II.3.6. Traitement thermique de réduction.....	59
II.4. Bilan.....	60
III. CARACTERISATION DES CHARGES ET DE LA MATRICE.....	61
III.1. Charge commerciale SN-F5.....	61
III.1.1. Caractérisation morphologique.....	61
III.1.2. Caractérisations cristallochimiques.....	61
III.1.3. Propriétés optiques.....	63
III.1.4. Spectroscopie infrarouge.....	67
III.2. Polymère hôte : EVA.....	68
III.2.1. Propriétés optiques.....	69
IV. ELABORATION DES COMPOSITES.....	70
IV.1. Purification de l'EVA.....	70
IV.2. Elaboration par dispersion – enduction.....	71
IV.2.1. Principe.....	71
IV.2.2. Protocoles de fabrication.....	72
IV.3. Elaboration par extrusion – compression.....	73
IV.3.1. Principe.....	73
IV.3.2. Protocole de fabrication.....	73
IV.4. Elaboration par dispersion-enduction-compression.....	75
IV.4.1. Principe.....	75
IV.4.2. Protocole de fabrication.....	75
V. CARACTERISATION DES COMPOSITES.....	76
V.1. Aspect général.....	76
V.2. Microscopie électronique à balayage.....	77
V.3. Spectroscopie infrarouge.....	78
V.4. Spectroscopie UV-visible.....	79
VI. CONCLUSION.....	81
CHAPITRE III : COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DES COMPOSITES.....	85
I. DEGRADATION PHOTOCHIMIQUE DE L'EVA.....	87
I.1. Généralités sur l'EVA.....	87
I.2. Vieillessement photochimique de l'EVA à $\lambda > 295$ nm.....	88
I.2.1. Mécanisme général de photo-oxydation.....	88
I.2.2. Mécanisme de photo-oxydation de l'EVA.....	89
I.2.3. Spectroscopie UV-visible.....	91
I.2.4. Spectroscopie infrarouge.....	91
I.2.5. Suivi de l'état d'oxydation de l'EVA.....	93
I.2.6. Influence de l'antioxydant.....	93
II. PHOTODEGRADATION DES COMPOSITES.....	94
II.1. Composite EVA / SN-F5.....	94
II.1.1. Expositions en SEPAP 12/24.....	94
II.1.1.1. Spectroscopie UV-visible.....	94
II.1.1.2. Spectroscopie infrarouge.....	96
II.1.1.3. Propriétés de luminescence.....	98
II.1.1.4. Influence de l'épaisseur.....	99
II.1.1.5. Profils d'oxydation.....	100
II.1.2. Irradiations à 365 nm.....	101
II.1.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	102

II.1.2.2. Spectroscopie UV-visible.....	104
II.1.3. Irradiations à $\lambda > 455$ nm.....	105
II.1.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	105
II.1.3.2. Spectroscopie UV-visible.....	107
II.2. Composite EVA / charges synthétiques.....	108
II.2.1. Spectroscopie UV-visible.....	108
II.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	111
III. CONCLUSION.....	114
CHAPITRE IV : PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS	
LES MATERIAUX COMPOSITES.....	117
I. INTRODUCTION.....	119
I.1. Photodégradation des composites.....	119
I.2. Composites EVA / SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+}	121
I.3. Bilan.....	121
II. PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS LES FILMS COMPOSITES.....	122
II.1. Observations initiales.....	122
II.2. Diffusion de la lumière par une particule.....	123
II.2.1. L'extinction.....	123
II.2.2. Les modes de diffusion.....	123
II.2.3. La diffusion de Mie.....	124
II.2.3.1. Principe.....	124
II.2.3.2. Modélisation.....	124
II.2.3.3. Paramètres de calcul.....	125
II.2.4. Paramètres de la diffusion.....	126
II.2.4.1. Section efficace de diffusion.....	126
II.2.4.2. Efficacité de diffusion.....	128
II.2.4.3. Fonction de phase.....	129
II.2.4.4. Facteur d'asymétrie.....	131
II.2.4.5. Bilan.....	132
II.3. Propagation de la lumière dans les composites.....	133
II.3.1. Extinction du faisceau collimaté.....	133
II.3.2. Régimes de transport.....	134
II.3.2.1. Libre parcours moyen de diffusion.....	134
II.3.2.2. Libre parcours moyen de transport.....	136
II.3.3. Milieu diffusant et trajet optique.....	137
II.3.3.1. Coefficient de diffusion photonique.....	137
II.3.3.2. Trajet optique moyen.....	140
III. CONCLUSION.....	143
CHAPITRE V : VERS UNE PREUVE DE CONCEPT.....	145
I. VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE DU P3HT : ETAT DE L'ART.....	147
I.1. Introduction.....	147
I.2. Mécanisme de photo-oxydation à $\lambda > 300$ nm.....	148
I.2.1. Oxydation de la chaîne alkyle.....	148
I.2.2. Oxydation du cycle thiophénique.....	150
I.2.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	151
II. INFLUENCE DES FILMS COMPOSITES LUMINESCENTS SUR LA	
PHOTOXYDATION DU P3HT.....	153
II.1. Préparation des échantillons.....	153
II.2. Irradiation en simulateur solaire.....	153
II.2.1. Spectroscopie UV-visible.....	154
II.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	156
II.3. Mesure de rendement de conversion sur cellule P3HT-PCBM.....	157

III. CONCLUSION.....	160
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	161
ANNEXES.....	167
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	177

INTRODUCTION

GENERALE

L'augmentation de la consommation énergétique mondiale, associée à l'appauvrissement des ressources fossiles et à la prise de conscience des enjeux environnementaux, poussent les acteurs de la recherche à proposer et développer de nouvelles solutions pour produire une énergie propre et renouvelable. A l'heure actuelle, environ 85 % de l'énergie consommée dans le monde est issue de combustibles fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel ou encore le charbon, avec l'impact environnemental que l'on connaît. Dans ce contexte, la technologie photovoltaïque se présente comme une solution non polluante à la problématique de production d'énergie électrique. C'est une filière qui connaît un développement important à l'échelle mondiale depuis une quinzaine d'années.

Cette technologie fait très largement appel à l'utilisation de cellules photovoltaïques à base de silicium. L'électricité produite par les panneaux photovoltaïques reste toutefois deux à quatre fois plus onéreuse que celle produite par des moyens classiques comme les centrales nucléaires ou thermiques. Cette différence est en partie due au coût de fabrication élevé de ce type de cellules.

La production d'énergie renouvelable est largement conditionnée par le problème du coût. Aussi les cellules photovoltaïques organiques pourraient-elles devenir un complément intéressant aux cellules classiques en silicium, grâce à leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût de production. Ces cellules ont des propriétés de légèreté et de flexibilité remarquables, et elles possèdent un fort potentiel de développement. Deux limitations majeures à ce développement sont toutefois mises en avant : leur faible rendement et leur durée de vie limitée.

Le meilleur rendement obtenu en laboratoire pour une cellule photovoltaïque organique de petites dimensions n'est actuellement que de 12 % (Heliatek), ce qui est prometteur, mais la stabilité temporelle de ce type de cellule en conditions d'usage est à peine de quelques années. Ce dernier point est un obstacle majeur au développement de cette filière « organique », et il n'est considéré à sa juste mesure que depuis quelques années.

De nombreuses études ont montré que ces cellules étaient sensibles à l'action du rayonnement UV solaire, de la température, de l'oxygène et de l'eau atmosphérique. Il est aujourd'hui admis que la solution la plus à même d'assurer la pérennité des propriétés des cellules photovoltaïques organiques en conditions d'usage passe par la voie de l'encapsulation. L'objectif est de limiter la diffusion d'eau et d'oxygène jusqu'aux différentes couches qui

constituent la cellule, pour prévenir les différentes réactions de dégradation pouvant se produire au niveau notamment des électrodes, de la couche active et de leurs interfaces.

Le présent projet de recherche se donne pour objectif l'étude de la faisabilité du développement d'un revêtement multifonctionnel susceptible d'améliorer la durée de vie et le rendement de conversion des cellules photovoltaïques organiques.

La stratégie qui a été mise en œuvre repose sur l'ajout d'une couche de conversion de la lumière au sein même de l'encapsulant, de manière à absorber le rayonnement UV solaire néfaste pour les matériaux organiques constituant la cellule, puis convertir ce rayonnement en lumière visible, laquelle, étant absorbée par la cellule, peut alors contribuer à la conversion photovoltaïque. Dans le cadre de ce travail, les aspects relatifs à la diffusion de l'eau et de l'oxygène au sein de l'encapsulant n'ont pas été abordés. Ces sujets ont déjà fait l'objet de nombreuses études.

Ce projet recouvrait donc plusieurs domaines disciplinaires et a nécessité une compréhension globale des mécanismes régissant le fonctionnement et la dégradation des cellules photovoltaïques organiques.

La couche active constituée de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de [6,6] phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (PC₆₀BM) a été choisi comme référence dans le cadre de cette thèse, du fait des très nombreuses études la concernant. La nature de la couche de conversion de lumière a donc été déterminée sur la base des propriétés de fonctionnement et de dégradation des cellules à base de P3HT:PC₆₀BM.

Cette couche est constituée d'un matériau composite comportant d'une part un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (l'EVA) permettant de conserver les principales caractéristiques faisant l'intérêt de la technologie photovoltaïque organique (transparence, flexibilité et légèreté) et d'autre part d'une charge minérale optiquement active : l'aluminate de strontium dopé à l'euprium et au dysprosium (SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺), dont le rôle est de convertir le rayonnement UV solaire en lumière visible, laquelle est bien absorbée par le capteur photovoltaïque P3HT:PC₆₀BM.

Le revêtement de conversion est le premier exposé à l'environnement extérieur (notamment la lumière et l'oxygène de l'air), aussi avons-nous étudié sa photooxydation. Les caractéristiques de transmission de la lumière au sein de ces composites ont fait l'objet d'une attention toute particulière. Est recherchée *in fine*, une preuve de concept pour l'utilisation de tels revêtements multifonctionnels en association avec une cellule photovoltaïque organique.

La première partie de l'étude rapportée dans ce manuscrit sera consacrée à la description générale de la structure et du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Les matériaux constitutifs de la couche active choisie comme référence dans le cadre de cette étude seront ensuite décrits. Les principaux facteurs conduisant à la dégradation et à la perte des performances de la cellule seront rapportés, ainsi que les différentes stratégies visant à augmenter la durée de vie de ces cellules. La solution de l'encapsulation sera abordée, suivie d'un exposé sur les méthodes de conversion de lumière visant à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption des capteurs solaires. Quelques exemples seront donnés pour le cas spécifique des cellules photovoltaïques organiques. Enfin, le choix du matériau de conversion utilisé lors de ce travail sera explicité.

Le deuxième chapitre, après avoir décrit de manière plus précise les propriétés de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, qui est un pigment fluorescent et phosphorescent, rapportera les différentes méthodes de synthèse mises en œuvre afin d'obtenir diverses morphologies et tailles de particules. L'élaboration des films composites sera ensuite décrite. Ces films seront obtenus en incorporant des taux variables de pigments luminescents dans l'EVA, soit par extrusion, soit par enduction. Les propriétés de ces films seront caractérisées.

Le troisième chapitre sera quant à lui consacré à la dégradation photochimique des films de composites. L'objectif sera ici de déterminer l'influence des charges sur la photooxydation du polymère hôte. Une attention particulière sera accordée à l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur les processus de dégradation.

Le quatrième chapitre abordera spécifiquement la problématique de la propagation de la lumière dans un matériau composite, et particulièrement l'influence que ce phénomène peut avoir sur sa dégradation photochimique. Après une description des principales grandeurs qui caractérisent la diffusion de la lumière par une particule unique et ses conséquences sur la propagation de la lumière dans un film composite, une conclusion pourra être avancée quant aux corrélations existant entre diffusion de la lumière et la photodégradation.

Finalement, le cinquième et dernier chapitre se donnera pour objectif de répondre à deux questions concernant les revêtements de *down-shifting* élaborés dans cette étude : (1) peuvent-ils protéger efficacement le P3HT contre la photooxydation ? ; (2) sont-ils capables d'augmenter le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque à base de P3HT:PC₆₀BM ?

Compte tenu des domaines très diversifiés qui ont été couverts dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé, afin de faciliter la lecture du manuscrit, de ne pas rédiger l'habituelle « partie expérimentale », mais de décrire les techniques et procédés utilisés au cours de cette étude, en apportant les informations nécessaires au fur et à mesure de la lecture.

CHAPITRE I :

Les cellules photovoltaïques organiques

Dans ce premier chapitre, nous présentons le cadre général de la thèse et le contexte de l'étude qui a été menée.

Nous rappelons que l'objectif affiché de cette thèse est l'étude de la faisabilité d'un revêtement multifonctionnel destiné à améliorer le comportement de cellules photovoltaïques organiques, en particulier en termes de rendement et de durée de vie. Pour pouvoir mener à bien cette étude, nous avons dû prendre en compte à la fois la complexité du système et celle des concepts mis en jeu.

Pour cela, il nous a fallu dans un premier temps nous familiariser avec la technologie des cellules solaires organiques : principe de fonctionnement, mécanismes impliqués, nature des matériaux utilisés, durabilité des propriétés seront ainsi successivement passés en revue dans la première partie de ce chapitre. Dans un deuxième temps, nous avons porté l'attention sur la problématique de l'encapsulation : compte tenu de la sensibilité de la couche active et des éléments de la cellule au dioxygène et à l'eau, facteurs qui contribuent à la dégradation des cellules, c'est la propriété barrière qui est la principale fonctionnalité recherchée.

Le fil directeur de la thèse est l'ajout d'une fonctionnalité à l'encapsulation, visant à améliorer à la fois la stabilité de la couche active et le rendement de conversion de la cellule. Le principe est basé sur l'introduction d'une couche de conversion de lumière au sein même de l'encapsulant de cette cellule, cette couche ayant pour rôle d'absorber la lumière dans le domaine de l'UV solaire et de la convertir en lumière visible qui serait alors absorbée et convertie par la cellule. Nous avons donc présenté les principes de la conversion de lumière qui pourrait concourir à l'augmentation recherchée des performances des cellules.

I. HISTORIQUE

L'effet photovoltaïque a été découvert par Antoine Becquerel et présenté à l'académie des sciences par Edmond Becquerel en 1839 [1,2]. Il fallut attendre 1883 pour que Charles Fritts réalise la première cellule photovoltaïque [3]. Cette cellule était composée d'une fine couche d'un semi-conducteur, le sélénium, déposé sur une plaque métallique et recouverte d'une fine feuille d'or. Son rendement de conversion n'était que de 1 % environ, ce qui empêcha toute commercialisation pour des applications de production d'énergie à l'époque. Il fallut attendre 1905 et la théorie des quanta d'Albert Einstein pour que ce phénomène soit correctement interprété. Depuis la découverte par Russel Ohl en 1941 des cellules au silicium à jonction p/n

[4] et leur amélioration en 1954 par Chapin, Fuller et Pearson [5], la technologie photovoltaïque n'a cessé de se développer.

L'utilisation de matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a été envisagée depuis les années 1970, notamment avec les travaux de Shirakawa *et al.* et le développement des polymères semi-conducteur [6]. Il faut attendre 1985 [7] pour que la première cellule photovoltaïque organique possédant un rendement de 1 % soit fabriquée.

L'utilisation de structures plus sophistiquées pour la conception de ces cellules commença en 1992 avec l'utilisation d'un polymère semi-conducteur, le MEH-PPV (poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]), et de fullerènes C₆₀ et l'étude de leurs propriétés de transfert de charges [8]. Depuis lors, les rendements des cellules photovoltaïques organiques (CPO) n'ont cessé de croître jusqu'à atteindre la valeur record de 12 % pour une cellule produite par la société allemande Heliatek (Figure I.1).

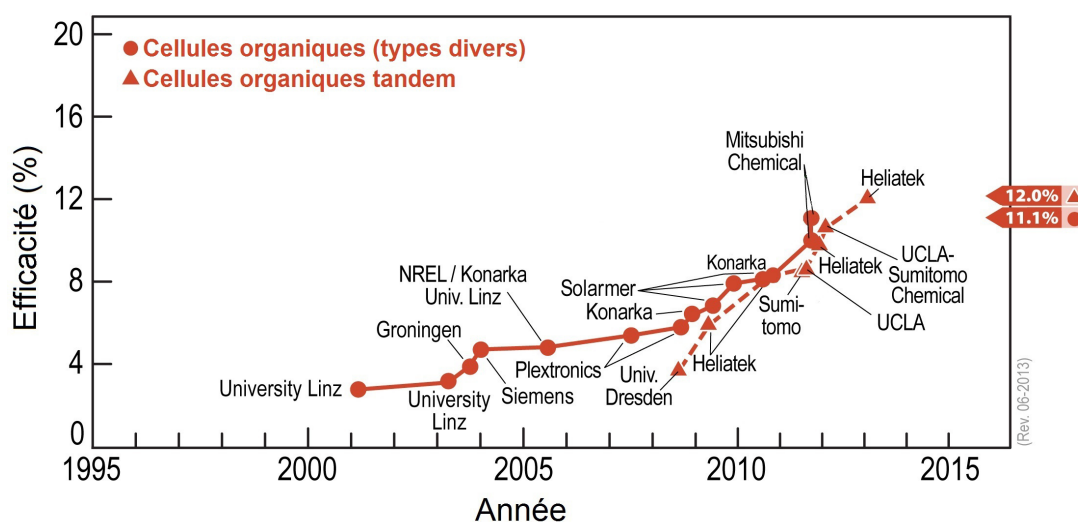


Figure I.1 : Performances des meilleures cellules solaires organiques « approuvées par le NREL »

II. DESCRIPTION GENERALE DES CPO

II.1. Structure et fonctionnement

II.1.1. Structure générale

Une cellule photovoltaïque organique « standard » est constituée essentiellement de trois éléments (Figure I.2a) :

- Une anode transparente
- Une couche active
- Une cathode

Ces trois éléments possèdent une épaisseur d'une à quelques centaines de nanomètres, aussi afin d'assurer une bonne tenue mécanique de l'ensemble, ces couches sont-elles successivement déposées sur un substrat épais, généralement une plaque de verre ou un film polymère.

L'anode transparente est généralement en oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui est un bon conducteur électronique. Etant principalement constitué d'indium ce matériau est très onéreux. Une couche intermédiaire en PEDOT : PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate)) est généralement introduite afin de diminuer les pertes de charges à l'interface couche active - anode.

La couche active est composée d'un donneur et d'un accepteur d'électrons. Bien qu'un grand nombre de matériaux donneurs d'électrons existent à ce jour (certains étant très prometteurs), le couple P3HT (poly(3-hexylthiophène) (donneur d'électrons) / PC₆₀BM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle) [9] est le plus répandu et le plus étudié à ce jour. Nous l'avons choisi comme couche active de référence pour cette thèse.

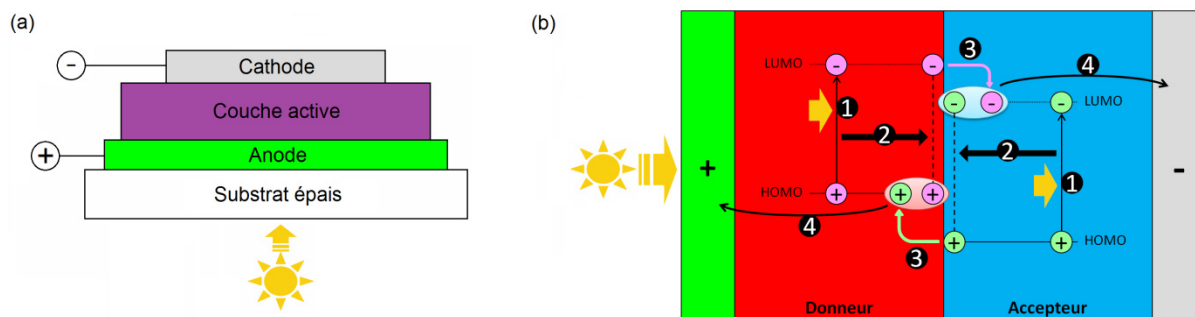


Figure I.2 : Structure d'une cellule photovoltaïque organique à simple jonction (a) et son principe de fonctionnement schématisé (b). Les processus mis en jeu sont explicités ci-après.

II.1.2. Mécanisme de conversion photovoltaïque

La conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique par une cellule photovoltaïque organique fait intervenir une succession de processus physiques qui détermineront l'efficacité de la photoconversion. L'ensemble du phénomène peut être décrit en quatre étapes successives (cf. Figure I.2b) [10] :

❶ Absorption d'un photon et formation d'un exciton

L'absorption d'un photon par un groupe chromophore du matériau donneur (ou accepteur) permet la promotion d'un électron du niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Une paire électron-trou liée par une forte interaction coulombienne, couramment appelé exciton, est alors créée.

❷ Diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation

L'exciton va pouvoir diffuser dans la couche active jusqu'à un site de dissociation, c'est-à-dire une interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. La distance maximale de diffusion de l'exciton est liée à la nature du matériau. Elle est de l'ordre de 10 nm dans les matériaux organiques [11] et notamment pour le P3HT [12]. Cette distance aura un rôle fondamental puisqu'une courte distance de diffusion favorisera la recombinaison des charges avant d'atteindre un site de dissociation [13].

❸ Dissociation de l'exciton et création de porteurs de charges libres

En photovoltaïque organique, l'agitation thermique est insuffisante pour vaincre l'énergie liant les charges au sein de l'exciton. La différence d'énergie des niveaux LUMO et HOMO existant entre le matériau donneur et le matériau accepteur d'électrons permet de créer un champ électrique suffisant pour permettre la dissociation des charges. Les excitons sont alors créés dans les deux matériaux. Les électrons sont transférés du niveau LUMO du donneur vers celui de l'accepteur et les trous du niveau HOMO de l'accepteur vers celui du donneur comme représenté en Figure I.2b.

❹ Transport des charges et collecte aux électrodes

Les charges ainsi dissociées doivent être acheminées jusqu'aux électrodes. Une mobilité suffisamment élevée des charges dans la couche active est nécessaire pour éviter leur recombinaison pendant le transport jusqu'aux électrodes. Un champ électrique est créé en associant deux électrodes asymétriques. Ceci permet la diffusion et la collecte des électrons et des trous respectivement à une cathode à bas travail de sortie et à une anode à haut travail de sortie.

II.2. La couche active

II.2.1. Morphologie de la couche active

La morphologie de la couche active est un point clé du bon fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Une structure bicouche, comme représentée en Figure I.3a, n'est pas optimisée pour une telle application [14,15]. En effet la dissociation des charges ne peut se faire qu'à l'interface donneur / accepteur. La longueur de diffusion des excitons étant de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, on comprend aisément que seule une vingtaine de nanomètres répartis de part et d'autre de l'interface sera utile à la génération de porteurs de charges (et donc de courant électrique).

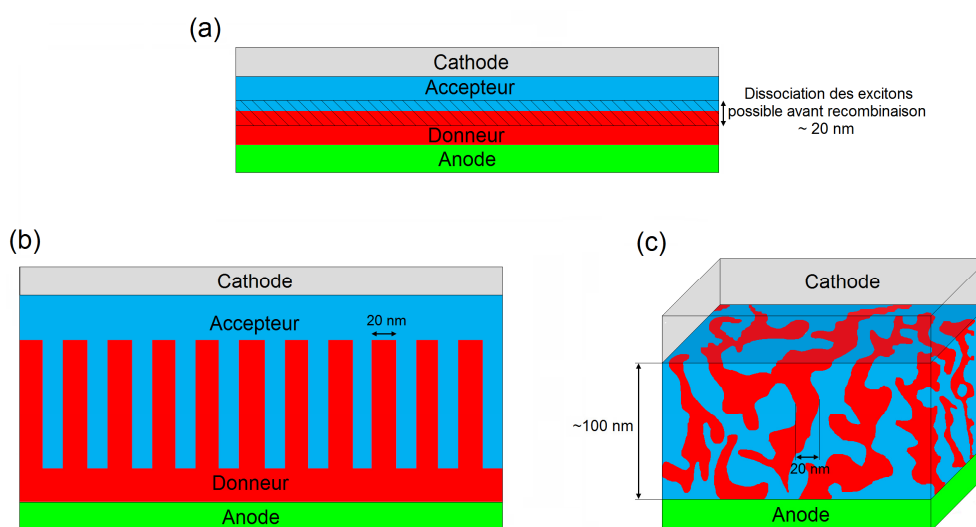


Figure I.3 : Morphologie d'une hétérojonction : plane « bicouche » (a), idéale en volume (b) et réaliste (c)

Le développement d'une structure plus appropriée à l'application visée a conduit à l'utilisation d'hétérojonctions en volume. Tout l'enjeu de cette structure est d'augmenter significativement l'interface donneur / accepteur en formant un réseau interpénétré qui permet le transfert des charges aux électrodes via des chemins de percolation. La structure idéale d'un tel système est représentée en Figure I.3b. La réalisation d'une telle structure est quasi-impossible à l'heure actuelle, surtout avec l'enjeu de développement industriel sous-jacent de ce type de cellule. Une représentation plus réaliste de la structure réalisée et étudiée actuellement est présentée en Figure I.3c. Dans ce cas, la diminution de la taille des domaines relatifs au donneur et à l'accepteur induit une augmentation de l'efficacité de dissociation des charges. Cette diminution des domaines entraîne également la diminution de l'état

d'organisation (cristallinité, π -stacking...) et une probable destruction des chemins de percolation, indispensable au transport des charges vers les électrodes.

La structuration des couches actives à hétérojonction en volume est contrôlée par de très nombreux facteurs dont certains sont relatifs au processus de fabrication : solvant, ratio donneur / accepteur, technique de dépôt, post-traitement...

D'autres sont relatifs aux caractéristiques des matériaux utilisés : masse molaire, indice de polydispersité, taux de régiorégularité, miscibilité...

L'impact de ces facteurs a été largement étudié et rapporté dans la littérature, notamment pour le couple P3HT / PC₆₀BM, ce qui a contribué à notre choix de ce couple dans le cadre de notre étude.

II.2.2. Le matériau donneur : P3HT

Les premiers dérivés solubles du polythiophène ont été synthétisés au milieu des années 1980 par ajout d'un substituant alkyle sur le noyau thiophénique [16,17]. Une amélioration de ces composés a été apportée par l'obtention des premiers poly(3-alkylthiophènes) entièrement régioréguliers [18].

Le poly(3-hexylthiophène) s'est donc imposé en tant que matériau donneur d'électrons pour la réalisation de cellules photovoltaïques organiques pendant de nombreuses années (Figure I.5a).

Un tel engouement pour ce matériau s'explique par sa bonne solubilité dans les solvants usuels ainsi que par ses bonnes propriétés de conduction [19]. Toutefois ces propriétés dépendent fortement de sa masse moléculaire, de sa régiorégularité et de l'état de structuration dans lequel il se trouve au sein de la couche active de la cellule.

Parmi les polymères conjugués, le P3HT possède un gap énergétique assez faible, de l'ordre de 1,9 eV, malheureusement un tel gap ne permet pas une absorption optimale du rayonnement solaire, comme on peut le voir sur la Figure I.4.

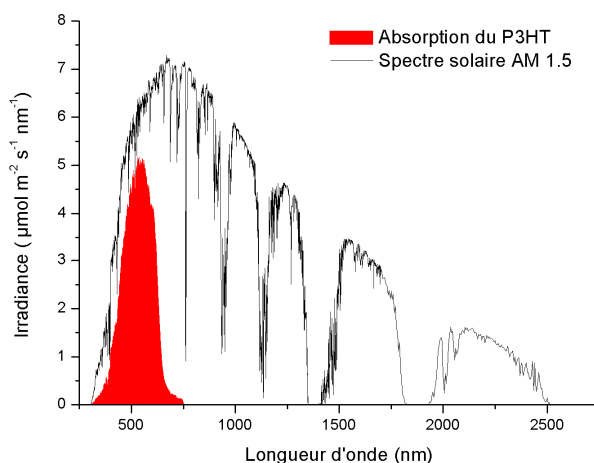


Figure I.4 : Spectre solaire de référence et absorption d'une couche mince de P3HT ($DO_{520\text{ nm}} = 0,7$)

A l'heure actuelle, d'importants efforts sont fait pour synthétiser des polymères dits « *low band gap* », possédant un gap énergétique plus faible, idéalement compris entre 1,3 et 1,5 eV, afin d'améliorer le recouvrement d'absorption avec le spectre solaire et ainsi augmenter les rendements de conversion énergétique [20-23].

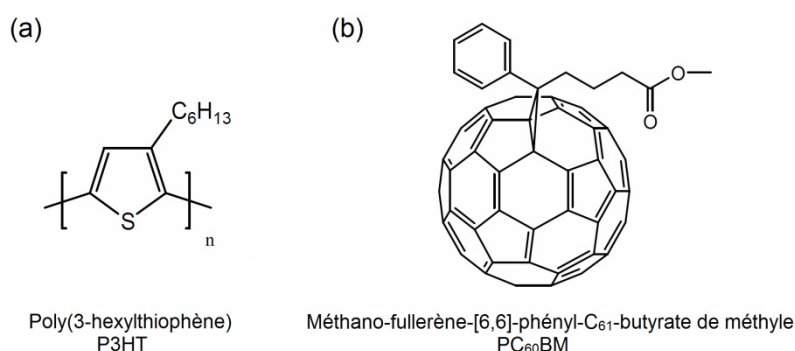


Figure I.5 : Structure du P3HT (a) et du PC₆₀BM (b)

II.2.3. Le matériau accepteur : PC₆₀BM

Le méthano-fullerène [6,6] phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (PC₆₀BM) est un dérivé du Buckminster fullerène C₆₀ (Figure I.5b). Il a été développé afin d'améliorer la solubilité du C₆₀ tout en conservant ses propriétés électroniques. Sariciftci *et al.* ont mis en évidence un transfert électronique photoinduit ultra-rapide entre un polymère semi-conducteur, le poly(phénylènevinylène) (PPV), et le C₆₀ [8]. La rapidité du transfert électronique est telle (40 femtosecondes pour le système PPV/PC₆₀BM) que les autres processus de relaxation n'ont pas le temps de se produire. Ainsi le rendement quantique de dissociation des charges est-il proche de l'unité.

Le PC₆₀BM a été largement utilisé, notamment en association avec le P3HT, du fait de ses propriétés de mobilité électronique élevée [24,25] et de sa faculté à s'organiser en structure favorable à la conductivité électronique [26].

II.2.4. La couche active : P3HT:PC₆₀BM

La couche active P3HT:PC₆₀BM a fait l'objet de très nombreuses études, dont le but était de comprendre et d'améliorer les performances de ce système.

Les propriétés d'absorption de la couche active et de ses constituants sont présentées en Figure I.6. Le P3HT absorbe majoritairement entre 450 et 650 nm avec une bande d'absorption principale située à 520 nm et deux épaulements à 550 et 600 nm, leurs intensités étant directement liées à l'état d'organisation du polymère. Le PC₆₀BM absorbe majoritairement dans le domaine UV, avec des bandes d'absorption situées à environ 266 et 337 nm.

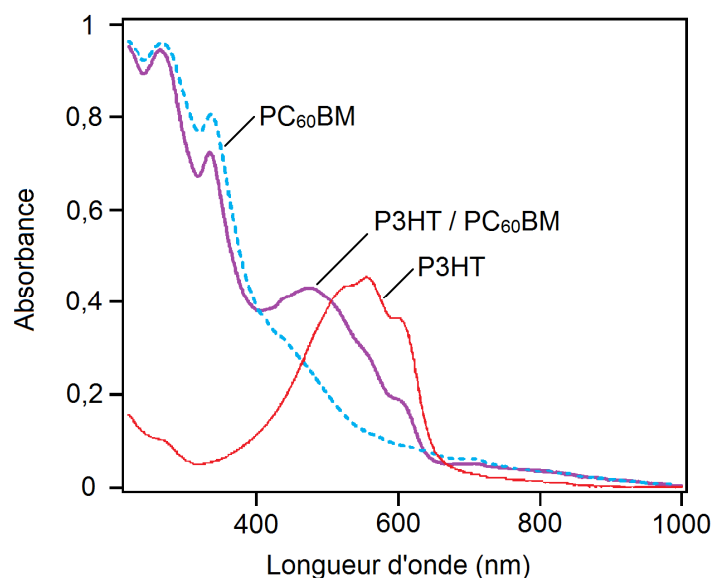


Figure I.6 : Spectres d'absorption d'un film de P3HT, de PC₆₀BM et d'une hétérojonction en volume P3HT:PC₆₀BM (ratio 2:1 m/m) [27]

Le PC₆₀BM dans la couche active ne présente pas une efficacité de conversion importante. En effet il a été montré que près de 60 % des excitons formés dans le PC₆₀BM ne sont jamais dissociés et collectés [28]. Toutefois, des rendements proches de 5 % ont été obtenus à l'aide de couches actives de type P3HT:PC₆₀BM [29].

II.3. Dégradation des cellules

La durabilité des cellules photovoltaïques organiques constitue, avec le rendement de conversion, un des verrous à leur production industrielle et leur commercialisation à grande échelle.

Il a été établi que les pertes de propriétés de ces cellules sont dues aux effets combinés de différents facteurs : la lumière, la température, la présence d'eau et d'oxygène [30]. Les processus contribuant à la dégradation de la cellule peuvent être de nature physique ou chimique, se produisent dans tous les constituants de la cellule ou à leurs interfaces, et peuvent agir indépendamment ou en synergie.

La Figure I.7 illustre une grande partie de ces processus qui conduisent à des pertes de performances de la cellule.

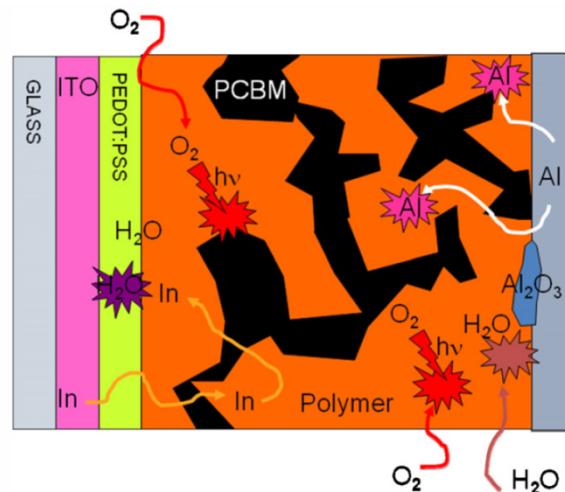


Figure I.7 : Illustration des différents processus contribuant à la dégradation d'une cellule photovoltaïque organique [30]

L'eau et l'oxygène peuvent diffuser à travers toutes les couches de la cellule permettant ainsi l'oxydation des électrodes, l'oxydation thermique ou photochimique des couches organiques de la cellule et la possibilité que les produits résultants de ces réactions réagissent avec les autres constituants de la cellule.

Parallèlement à cela, il a été montré que la morphologie de la couche active évoluait après plusieurs milliers d'heures de vieillissement en l'absence d'oxygène et d'eau. Ce changement est lié à la formation d'agrégats de PC₆₀BM, qui diffusent sous l'effet de l'agitation thermique et forment des domaines dont les dimensions, de l'ordre du micron, sont incompatibles avec le fonctionnement de la cellule [31].

Bien que différents mécanismes de dégradation soient impliqués, c'est l'action combinée de la lumière, de l'oxygène et de la présence d'eau qui affecte le plus rapidement les performances des cellules en l'absence d'un système de protection adéquat. Le P3HT étant particulièrement sensible à l'action combinée de la lumière et de l'oxygène [32], son mécanisme de dégradation photochimique sera détaillé au chapitre V.

II.4. Amélioration de la durée de vie

La durée de vie des cellules photovoltaïques organiques est un point clé de leur développement. Afin d'atteindre les durées de vie permettant leur commercialisation, différentes stratégies ont été développées, et notamment des méthodes visant à améliorer la stabilité chimique des constituants de la cellule. Voici quelques exemples :

- L'introduction d'une couche tampon en TiO_2 entre la couche active et l'électrode métallique joue le rôle de barrière, voir de piège, à l'oxygène et à l'humidité. Ceci ralentit considérablement la dégradation de la cellule [33,34]. Notons tout de même que la cellule est déposée sur un substrat en verre et que la protection apportée par la couche de TiO_2 est unilatérale.

- La stabilité à l'air des cellules non-encapsulées a été améliorée par le développement d'une nouvelle structure de cellule. Cette structure s'appelle « structure inverse » car l'électrode transparente devient la cathode et l'électrode métallique devient l'anode [35]. Une telle structure permet l'utilisation d'argent ou d'or pour la fabrication de l'électrode métallique (au lieu de l'aluminium et/ou du calcium), qui se dégradent moins facilement au contact de l'eau et de l'oxygène [36,37]. Elle permet également de se passer de PEDOT : PSS, ce qui permet d'éviter la dégradation de ses interfaces avec la couche active et avec l'électrode d'ITO [38,39].

- L'introduction d'un revêtement filtre aux UV, dans le but de prévenir l'action néfaste de ce rayonnement sur la durée de vie d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PC₇₁BM a été étudié [40]. Différentes épaisseurs de revêtement filtre UV ont été déposés sur des substrats en verre / ITO et leurs propriétés de transmission optique ont été caractérisées (Figure I.8a). On peut voir que la majeure partie du rayonnement compris entre 300 et 370 nm est filtrée par tous les revêtements. Avec l'augmentation de l'épaisseur la transmission du rayonnement visible est également réduite. L'intensité lumineuse incidente lors des essais de dégradation est ajustée pour que chaque cellule étudiée génère la même

densité de courant avant dégradation. L'efficacité de conversion est alors mesurée au cours du temps d'irradiation (Figure I.8b). Les différences d'efficacité de conversion observées avant vieillissement ne peuvent être directement attribuées à la présence du filtre UV et à ses propriétés de transmission optique car chaque cellule fabriquée n'a pas été caractérisée en l'absence du filtre UV (les rendements de cellules différentes sont rarement identiques). La diminution de l'efficacité est toutefois plus lente en présence des filtres UV que sans.

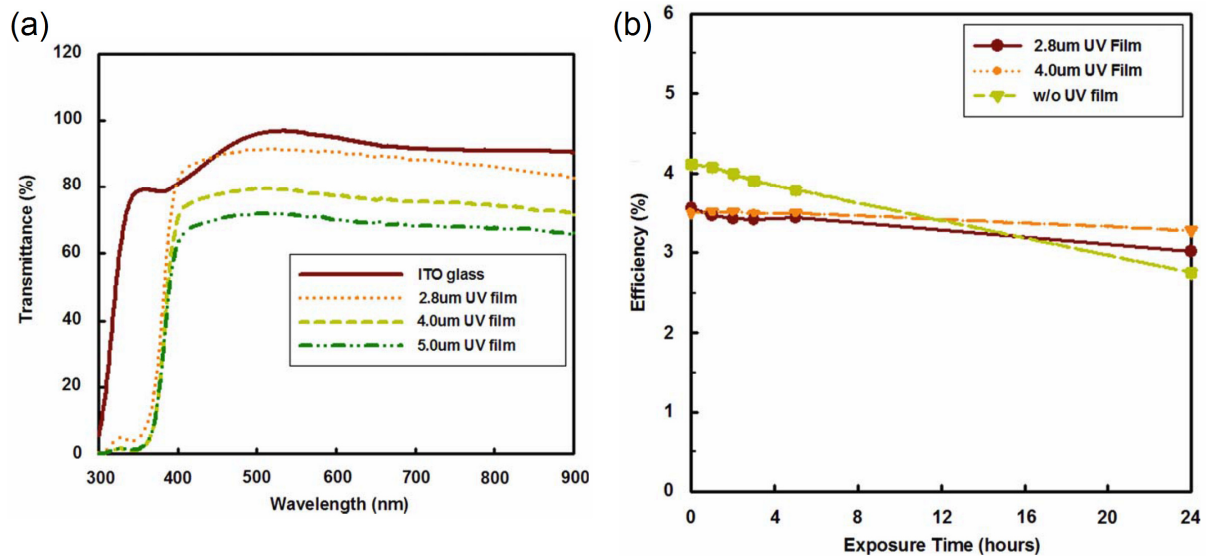


Figure I.8 : Propriétés de transmission optique des verres / ITO avec ou sans revêtement filtre UV (a) et évolution de l'efficacité de conversion au cours de l'irradiation (b)

- L'introduction de TiO_2 entre la couche active et l'électrode transparente d'une cellule à structure inverse possède la double fonction de filtre aux UV et de couche bloqueuse de trous [41]. L'absorption du rayonnement UV est améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO_2 , mais cette augmentation entraîne également l'absorption d'une partie du rayonnement visible (Figure I.9a). La cellule étudiée possède une efficacité de conversion relativement importante dans le domaine de l'UV en comparaison au domaine du visible (Figure I.9b).

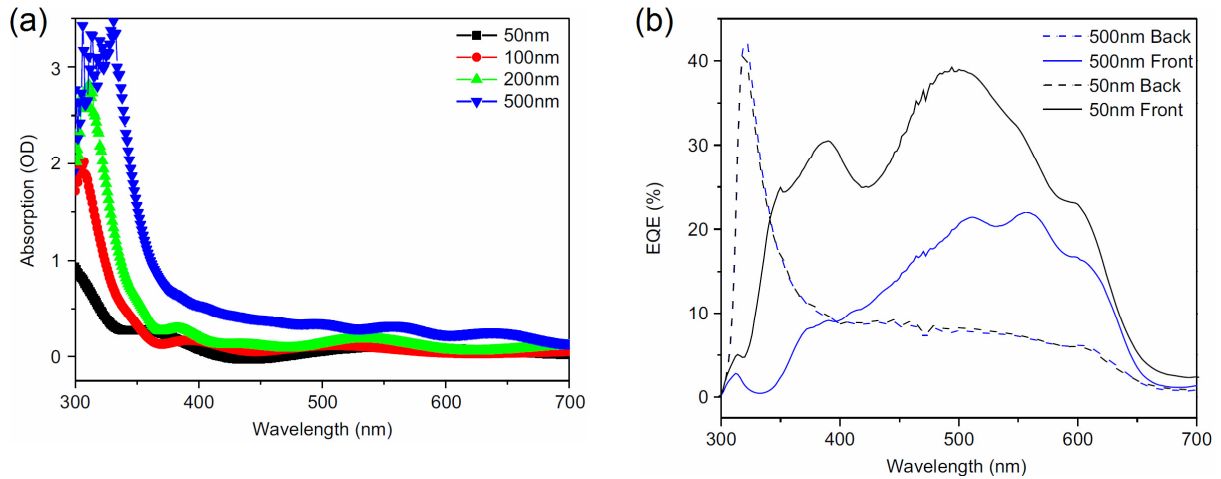


Figure I.9 : Spectres d'absorption des couches de TiO₂ utilisées (a) et efficacité de conversion sous illumination avant et arrière (b)

La semi-transparence de l'électrode métallique arrière a permis la caractérisation de chaque cellule indépendamment de l'épaisseur de la couche de TiO₂ (Figure I.9b et Figure I.10a). Une amélioration de la durée de vie des cellules a pu être observée, mais les performances avant vieillissement sont moindres en raison de la perte des photons disponibles pour la conversion photovoltaïque (Figure I.10b).

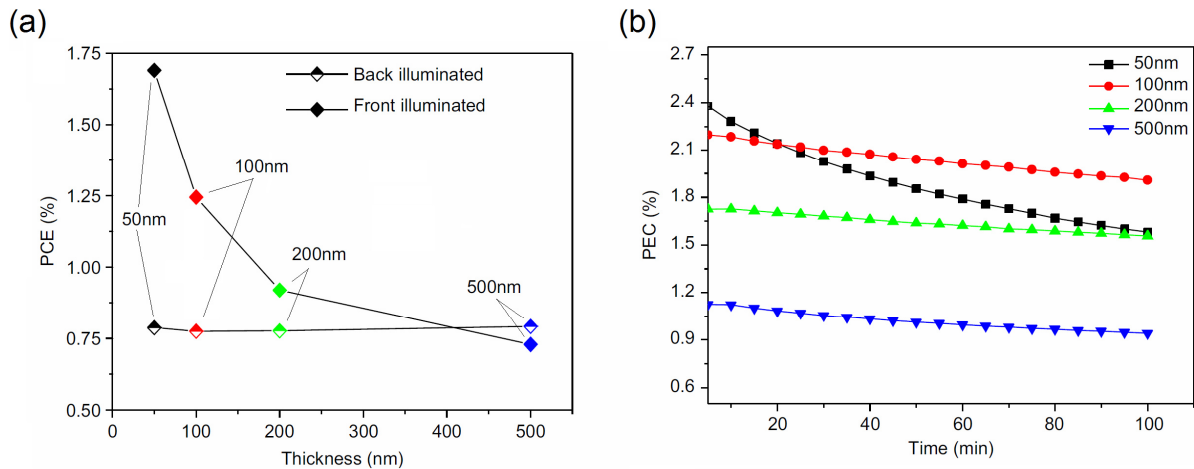


Figure I.10 : Efficacité de conversion sous illumination avant et arrière en fonction de l'épaisseur de filtre (a) et évolution de cette efficacité au cours de l'irradiation (b)

Ces quelques exemples ont permis de mettre en évidence l'importance de protéger les cellules photovoltaïques organiques de leur environnement extérieur et plus particulièrement du rayonnement UV solaire.

Les filtres UV développés permettent une augmentation de la durée de vie des cellules, mais leur présence induit une perte de performance lié à la diminution du rayonnement (UV ou

visible) transmis jusqu'à la cellule. Dans le cas d'un filtre « standard » on peut espérer que ces pertes seront compensées dans le temps avec l'amélioration de la durée de vie de la cellule et la réduction de la diminution de ses propriétés.

Toutefois, bien que ces différentes stratégies permettent d'accroître la stabilité des cellules photovoltaïques organiques, une amélioration significative de la durée de vie doit encore être obtenue pour permettre leur éventuelle commercialisation à grande échelle.

III. ENCAPSULATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES

La seule méthode (à l'heure actuelle) capable d'augmenter la durée de vie des cellules de manière significative est l'encapsulation. Le rôle principal de l'encapsulation est d'empêcher les réactions de dégradation de se produire en privant le système de l'eau et de l'oxygène atmosphérique. Cette approche est étudiée depuis plusieurs années pour d'autres systèmes électroniques organiques tels que les OLED (*Organic Light-Emitting Diodes*). Les spécifications en termes de perméation ont longtemps été considérées comme identiques pour les deux systèmes, comme le montre la Figure I.11.

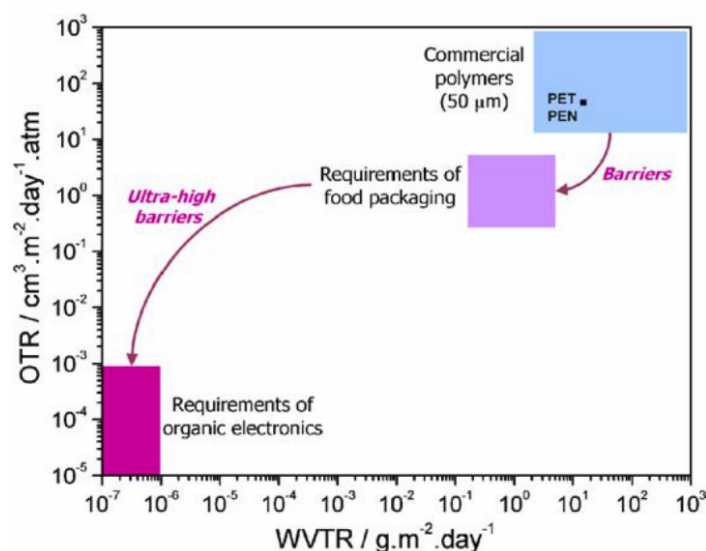


Figure I.11 : Propriétés de perméation à l'oxygène (OTR) et à la vapeur d'eau (WVTR) des films polymères commerciaux, des emballages alimentaires et les requis pour l'électronique organique [42]

Les propriétés des systèmes d'encapsulations doivent être en accord avec les conditions d'utilisation des cellules (liste non-exhaustive) ; ces propriétés requises ont été bien résumées dans un article récent [43] :

- Propriétés barrières à O_2 et H_2O : pour que les propriétés barrières de l'encapsulant permettent une augmentation significative de la durée de vie, les valeurs d'OTR (*Oxygen Transmission Rate*) et de WVTR (*Water Vapor Transmission Rate*) recherchées devraient être respectivement de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-5} $cm^3.cm^{-2}.jour^{-1}$ et 10^{-4} - 10^{-6} $g.m^{-2}.jour^{-1}$ (augmentation du WVTR requis du fait de l'évolution des cellules [42]).
- Transparence : cela semble évident mais le revêtement doit permettre la transmission d'un maximum de lumière solaire dans la gamme d'absorption utile de la cellule. Il est communément admis que la transmission de lumière doit être supérieure à 90 % dans la gamme 400-1100 nm.
- Résistance environnementale : le revêtement doit pouvoir supporter l'effet de la température (dilatation, oxydation, fusion...) et l'exposition au rayonnement solaire (dégradation photochimique) et ceci en présence d'oxygène atmosphérique.
- Flexibilité, légèreté et faible coût : Ces caractéristiques sont l'un des points forts des cellules photovoltaïques organiques. La perte de l'une de ces propriétés limiterait fortement l'attrait pour cette technologie. Le revêtement doit également résister à des flexions répétées (cellule enroulée pour le transport par exemple...).

III.1. Systèmes d'encapsulations

Les premiers systèmes d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques étaient en verre [44]. Leur but était la simple conservation des propriétés des prototypes développés dans les laboratoires de recherche. Toutefois, bien que les propriétés barrières du verre soient idéales, la perte de la flexibilité, la fragilité et le coût de fabrication d'un tel système d'encapsulation ne permettraient pas la commercialisation des CPO.

Les matériaux polymères présentent de bonnes caractéristiques pour l'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques du fait de leur grande diversité (faible coût, légèreté, flexibilité, transparence, facilité de mise en œuvre...). Toutefois leurs propriétés barrières sont loin d'être suffisantes et nécessitent une amélioration conséquente.

La solution pour augmenter les propriétés barrières des polymères est de les associer avec un matériau fortement barrière (films d'oxydes, nanocharges argilaires...) sous forme d'un multicouche ou d'un composite.

Outre les méthodes de dépôt de type ALD (*Atomic Layer Deposition*) [45], dont les coûts de mise en œuvre sont trop importants, le dépôt d'une seule couche inorganique ne permet pas une amélioration suffisante des propriétés barrières en raison des nombreux défauts de surface qui se développent lors des dépôts [46].

III.2. Multicouche organique/inorganique

L'alternance multiple couche organique/couche inorganique permet de pallier les défauts des couches inorganiques, en limitant la propagation des fissures et en isolant les défauts d'une couche inorganique à l'autre. Cela permet également de lisser la surface parfois rugueuse de la couche inorganique déposée et ainsi d'améliorer la qualité du dépôt suivant. La multiplication du nombre de couches permet une augmentation conséquente des propriétés barrière du système.

L'un des premiers dispositifs d'encapsulation de systèmes électroniques organiques est nommé Barix™ [47]. Ce système alterne couche de polyacrylate et couche d' Al_2O_3 sur un substrat PET. Les WVTR et OTR mesurés pour un tel système sont inférieures aux limites de détection du perméamètre utilisé ($< 0,005 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ et $< 0,005 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) et inférieures à $2 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ pour le WVTR [48].

Le premier dispositif développé pour l'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques a été proposé par Dennler *et al.* [42]. Ce multicouche, alternant organosilicone et SiO_x , a permis de montrer, qu'à l'obscurité (dégradation de la cellule en l'absence de lumière : oxydation des électrodes par exemple), une diminution de 50 % des propriétés de conversion d'une cellule photovoltaïque organique à base de MDMO-PPV:PC₆₀BM n'intervenait qu'après 3000 h contre 6 h pour une cellule protégée par une couche de PET seule (Figure I.12a).

Le même revêtement déposé sur une cellule à base de P3HT:PC₆₀BM permet de conserver 50 % d'efficacité après 6000 h de stockage dans l'obscurité (Figure I.12b) [49].

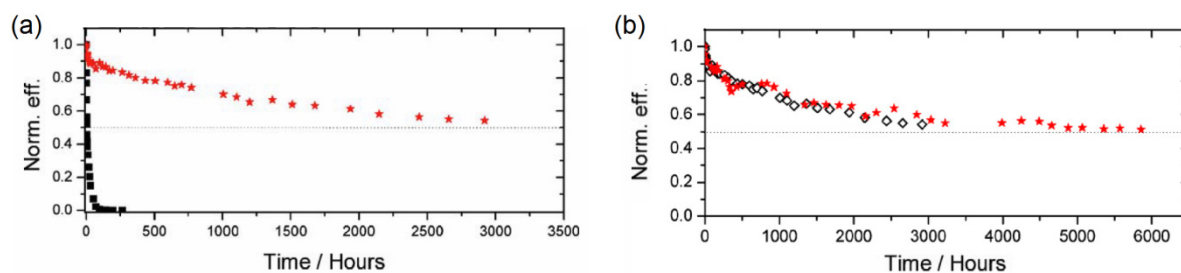


Figure I.12 : Efficacité au cours du stockage pour une cellule à base de MDMO-PPV encapsulée (★) ou non (■) (a) ; comparaison entre cellules encapsulées : MDMO-PPV (◇), P3HT (★) (b) [42,49]

Le Parylène® est un polymère qui peut être déposé en phase vapeur et présente une faible perméabilité à l'humidité et à différents gaz. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour les applications de revêtements barrières. Il a largement été utilisé en association avec des couches inorganiques diverses. Ainsi, un revêtement barrière constitué d'un film de 5 μm de Parylène associé à 35 nm d' Al_2O_3 a montré une capacité à augmenter significativement la durée de vie à l'obscurité d'une cellule à base de P3HT:PC₆₀BM par rapport à 10 μm de Parylène seul [50]. La multiplication du nombre de couches permet une amélioration notable des propriétés barrières, mais les valeurs d'OTR et de WVTR ne sont pas données dans la littérature, ce qui rend difficile la comparaison avec d'autres revêtements. L'exposition à la lumière du système encapsulé a tout de même été étudiée et son impact négatif sur les propriétés a été montré, avec une diminution plus rapide des performances de la cellule que dans le cas du système non irradié.

L'utilisation de SiO_x et SiN_x déposés par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) a également été décrite [51,52]. Les caractéristiques optiques et barrières de ces revêtements ont été étudiées et les effets bénéfiques de leur association dans un multicouche ont été montrés. Un système $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{Parylène}/\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ permet d'obtenir une WVTR de $2,5 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ après 75 jours de stockage à l'air ambiant et celle-ci diminue à $2,1 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ après 5000 flexions successives. Les valeurs d'OTR ne sont toutefois pas données et l'impact de la lumière n'est pas étudié.

L'association de SiO_x ou SiN_x (100 nm) déposées par PECVD avec Al_2O_3 (50 nm) déposé par ALD (*Atomic Layer Deposition*) et du Parylène (1 μm) déposé par CVD a été rapportée [53]. Ce revêtement a montré une bonne capacité à limiter la diffusion d'eau avec un WVTR de l'ordre de $10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ ce qui semble selon les auteurs suffisant pour l'encapsulation d'une cellule à base de pentacène:C₆₀. Toutefois l'impact de la lumière et des déformations mécaniques n'a pas été étudié.

L'effet des conditions de dépôt des couches inorganiques de SiO_x ou SiN_x (traitement plasma, température) sur l'efficacité de conversion de la cellule a également été examiné [54]. Cette étude a montré que le dépôt du revêtement barrière pouvait influencer les performances de la cellule à cause du traitement thermique et plasma auquel elle est soumise. L'insertion d'une couche intermédiaire de TiO_2 , précédemment citée [33], permettrait d'éviter la dégradation due au traitement plasma et ainsi d'améliorer les performances de la cellule.

III.3. Multicouche polymère/argile

Les couches minces déposées en phase vapeur telles que SiO_x ou Al_2O_3 présentent l'inconvénient d'être cassantes sous la flexion et de nécessiter des moyens de mise en œuvre complexes, et notamment dans les multicouches avec des polymères. L'utilisation d'argile comme matériau hautement barrière permet de simplifier le procédé de fabrication.

Priolo *et al.* ont proposé un système composé d'une superposition de quatre couches : polyéthylèneimine (PEI), poly(acide acrylique) (PAA), PEI, argile de type Montmorillonite (MMt) [55]. Le procédé de fabrication de ce revêtement est relativement simple et se décompose en trois phases : trempage – rinçage – séchage (Figure I.13a). Ce type de procédé d'assemblage couche par couche est communément appelé *layer by layer (LbL) assembly*. Les propriétés barrières obtenues sont inférieures de deux ordres de grandeur à celles d'une couche de SiO_x seule pour une superposition de seize couches (quatre quadricouches) ayant une épaisseur totale de 51 nm (Figure I.13b). La transmission optique est très bonne, avec plus de 90 % dans le visible. Ce type de multicouche présente des caractéristiques intéressantes pour l'encapsulation, toutefois aucune amélioration conséquente des propriétés barrières de ce type de revêtement n'a été rapportée à ce jour.

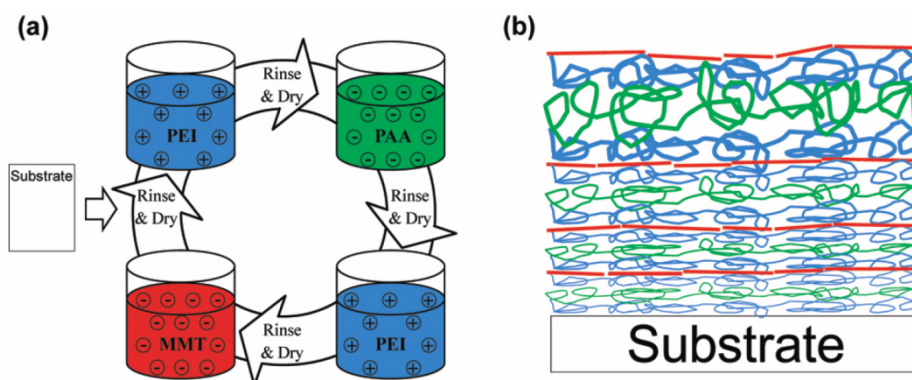


Figure I.13 : Procédé de fabrication d'un quadricouche (a) et représentation schématique du revêtement barrière : PEI (bleu), PAA (vert), PEI et MMt (rouge) (b)

III.4. Polymères hybrides

Afin d'obtenir de meilleures propriétés barrières, tout en simplifiant le système (moins de couches à déposer), des polymères hybrides organique-inorganique ont été développés et synthétisés par voie sol-gel [56]. Parmi les plus connus on peut citer les ORMOCER®. Ces polymères hybrides sont généralement déposés sur un substrat polymère recouvert d'une couche mince inorganique. Le polymère hybride permet de compenser les défauts de la couche inorganique, et de renforcer, par un effet de synergie, ses propriétés barrières grâce aux liaisons covalentes formées à l'interface couche inorganique/polymère hybride [56].

La possibilité de fabriquer le multicouche par un procédé *roll to roll* a été démontré, toutefois les propriétés barrières obtenues ne sont pas suffisantes pour les applications en électronique organique [57]. Leur structure chimique proche de celle du verre peut être adaptée pour obtenir les propriétés désirées. Ainsi la fonctionnalisation de tels revêtements avec des pièges à oxygène organique activés photochimiquement est rapportée [58]. Les OTR et WVTR obtenues pour des multicouches PET/SiO_x/ORMOCER®/SiO_x sont respectivement inférieures à $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$ et $4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$.

III.5. Nanocomposite polymère/argile

L'amélioration des propriétés barrières des multicouches organique/inorganique peut être obtenue en jouant sur les propriétés des constituants. Ainsi le polymère utilisé comme couche intermédiaire du revêtement peut être remplacé par un nanocomposite polymère/argile qui présentera de meilleures propriétés barrières que le polymère seul. Cette amélioration est principalement due à l'augmentation du chemin de diffusion (tortuosité) du perméant dans le nanocomposite (Figure I.14) [59].

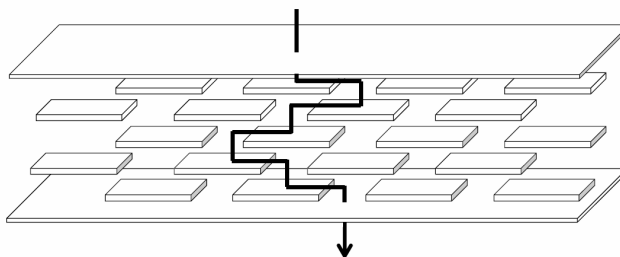


Figure I.14 : Illustration de la tortuosité pour la diffusion des gaz dans un composite polymère/argile

La tortuosité est directement liée aux dimensions des plaquettes formant l'argile et à leur degré de dispersion dans le polymère [60]. L'application d'un tel nanocomposite à

l'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques est relativement récente et peu décrite dans la littérature [61,62]. Les récents travaux de Gaume *et al.* ont montré une amélioration significative de la durée de vie d'une cellule à base de P3HT:PC₆₀BM protégée par un revêtement nanocomposite avec seulement 5 % de Montmorillonite dans du PVA [62]. Ces nanocomposites pourraient permettre à terme de simplifier les systèmes d'encapsulation et d'en diminuer le coût.

III.6. Bilan

De nombreux systèmes d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques sont actuellement étudiés. Les revêtements multicouches répondent aux exigences en termes de propriétés barrière pour la protection des cellules photovoltaïques organiques. Toutefois ces revêtements présentent des points faibles : des coûts de fabrication élevés et des procédés mal adaptés aux grandes surfaces. Par ailleurs, les études visant à la caractérisation de leurs propriétés sont souvent incomplètes, ce qui ne permet pas d'avoir une bonne vision de l'état de l'art dans ce domaine. Les valeurs d'OTR, les propriétés optiques, la durabilité en condition d'usage, et d'autres caractéristiques des revêtements sont essentielles et doivent être prises en compte pour déterminer le système le plus adapté aux cellules photovoltaïques organiques.

IV. ENCAPSULATION MULTIFONCTIONNELLE

L'utilisation de systèmes d'encapsulation des cellules photovoltaïques organiques semble à terme inévitable pour permettre d'améliorer leur stabilité en condition d'usage.

Bien que la principale limitation au développement des cellules photovoltaïques organiques soit leur courte durée de vie, il ne faut pas oublier que leur efficacité reste faible en comparaison des autres technologies actuellement commercialisées. Rappelons en particulier que la bande d'absorption du P3HT est relativement étroite par rapport au spectre solaire, ce qui contribue à la faiblesse des rendements de conversion obtenus (cf. Figure I.4).

De plus, il a été montré que la partie UV du rayonnement solaire est particulièrement néfaste à la stabilité des cellules photovoltaïques organiques [63-65]. L'élimination de cette partie du spectre par emploi de filtres adaptés n'est pas à priori une solution satisfaisante compte-tenu des pertes engendrées en photons potentiellement convertibles.

Une solution qui permettrait d'améliorer à la fois la stabilité de la couche active et le rendement de conversion de la cellule serait l'introduction d'une couche de conversion de lumière au sein même de l'encapsulant de cette cellule. Cette couche aurait pour but d'absorber la lumière dans le domaine de l'UV solaire qui, bien que relativement faiblement absorbée par la couche active, amorce la dégradation photochimique du P3HT, et de les convertir en lumière visible qui serait alors absorbée et convertie par la cellule. De cette manière la structure de la cellule ne serait pas modifiée mais ses propriétés de rendement et de stabilité s'en trouveraient, en principe, améliorées.

Il existe deux systèmes de conversion de lumière permettant de modifier le spectre solaire d'une telle façon : la *down-conversion* (DC) et le *down-shifting* (DS).

IV.1. Down-conversion

IV.1.1. Principe

La *down-conversion* (DC) consiste à convertir un photon en deux photons (ou plus), de moindre énergie, permettant ainsi d'obtenir un rendement quantique interne d'émission (nombre de photons émis/nombre de photons absorbés) supérieur à 100 %. Cette idée fut suggérée théoriquement par Dexter dans les années 1950 [66], et mise en application seulement 20 ans plus tard avec les travaux de Piper *et al.* et Sommerdijk *et al.* sur le fluorure d'yttrium dopé au praséodyme ($\text{YF}_3 : \text{Pr}^{3+}$) [67,68]. Cet exemple, représenté en Figure I.15, illustre bien le principe de la DC :

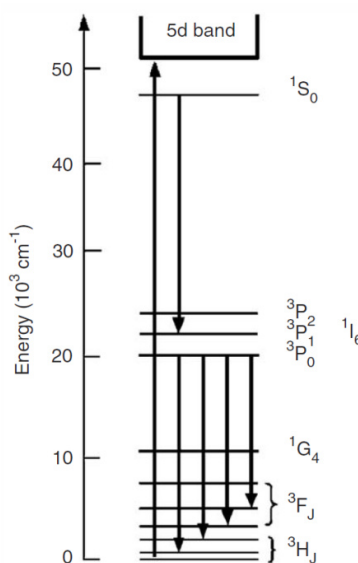


Figure I.15 : Mécanisme de *down-conversion* identifié pour $\text{YF}_3 : \text{Pr}^{3+}$ après absorption d'un photon VUV (185 nm) [69]

Un photon UV d'énergie suffisante (185 nm) est absorbé par la matrice hôte YF_3 et son énergie est transférée au niveau $^1\text{S}_0$ du praséodyme après relaxation non radiative depuis la bande $4f^15d^1$. Deux relaxations radiatives consécutives se produisent alors : la transition $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ produit un photon bleu (408 nm) et la transition suivante $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ produit un photon rouge (620 nm). Un rendement quantique interne d'émission de $140 \pm 15 \%$ a ainsi pu être obtenu.

Ce processus est appelé *quantum-cutting* et met en œuvre une émission en cascade. Toutefois d'autres modes de DC existent et sont présentés schématiquement à la Figure I.16.

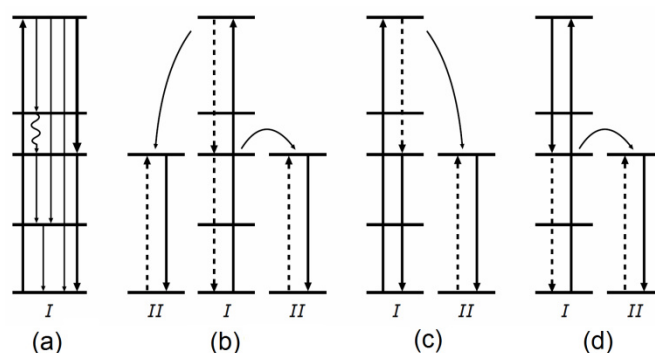


Figure I.16 : Processus de down conversion : (a) *Quantum cutting* via une émission en cascade, (b-d) processus impliquant des transferts d'énergie entre plusieurs ions.

IV.1.2. Application aux cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques en silicium cristallin à simple jonction p-n possèdent un gap énergétique de 1,1 eV, ce qui leur permet d'absorber une grande quantité de lumière solaire jusqu'à 1150 nm, comme l'illustre la Figure I.17.

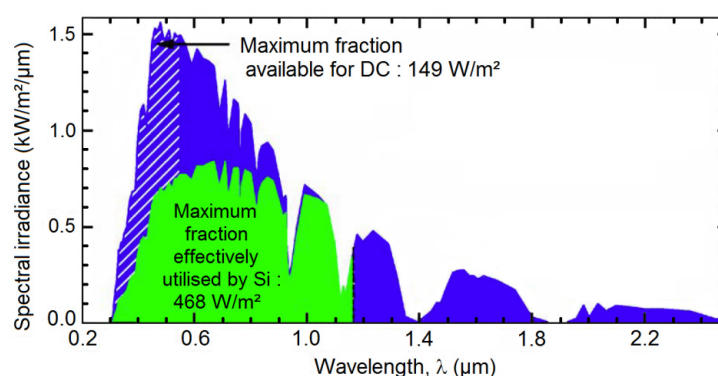


Figure I.17 : Spectre AM 1.5 illustrant la fraction absorbée par une cellule en silicium cristallin et la fraction utilisable pour la down-conversion [70]

Malgré cette forte absorption, le rendement théorique maximal de ces cellules a été calculé par Shockley et Queisser comme étant de 30,9 % [71]. Le record de rendement mesuré en laboratoire pour une telle cellule est actuellement de 25 % (University of New South Wales). Les meilleurs panneaux photovoltaïques commerciaux atteignent 20 % de rendement.

Les principales pertes énergétiques sont dues, pour les photons de plus haute énergie, à la thermalisation des porteurs de charges, c'est-à-dire une perte engendrée par la différence énergétique existant entre le photon absorbé et le gap énergétique du semi-conducteur considéré, (Figure I.18, processus numéroté 1).

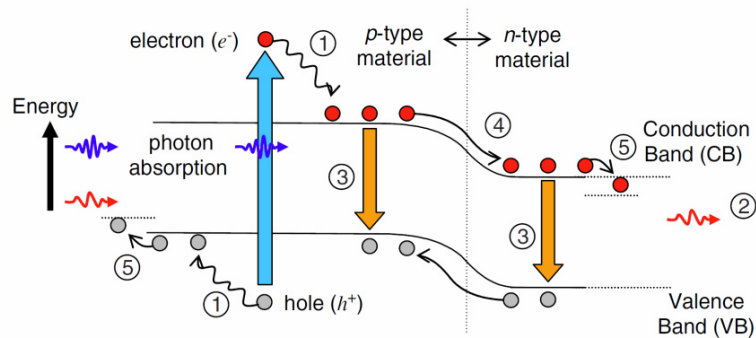


Figure I.18 : Processus de perte énergétique dans une cellule photovoltaïque à simple jonction p-n :
1 thermalisation des porteurs de charges, 2 transparence, 3 recombinaison des porteurs, 4 pertes à la jonction et 5 pertes aux électrodes

Ces pertes ne peuvent pas être évitées car elles sont induites par les propriétés intrinsèques au semi-conducteur utilisé (gap énergétique). Ce phénomène entraîne une augmentation de la température de la cellule, réduisant de ce fait son efficacité et accroissant sa dégradation. Pour éviter la diminution de la durée de vie des cellules, le verre utilisé pour leur encapsulation est légèrement dopé au fer afin d'absorber le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 400 nm. La DC apparaît alors comme une méthode pouvant limiter ces pertes d'énergie tout en exploitant plus efficacement l'ensemble du spectre solaire. Les photons de longueur d'onde inférieure à 550 nm peuvent être utilisés pour la DC.

Une cellule au silicium cristallin à simple jonction p-n idéale, équipé d'un revêtement de DC idéal pourrait posséder un rendement de conversion de 38,6 % [72]. Ce type de revêtement, bien que théoriquement très intéressant, ne possède pas à l'heure actuelle les caractéristiques espérées et ne permet pas d'augmenter significativement les propriétés de conversion des cellules photovoltaïques. Cela est principalement dû à la faible section efficace d'absorption ainsi qu'aux pertes liées aux transferts d'énergie dans les cas où le processus de DC implique plusieurs ions.

Les systèmes de DC ne seraient pas véritablement efficaces dans le cas des cellules photovoltaïques à base de P3HT. En effet, seul le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 325 nm pourrait être utilisé, ce qui réduit fortement, d'une part la quantité de photons potentiellement convertible et d'autre part le choix des matériaux disponibles pour ce type d'application. Les cellules à base de polymères dits *low band gap* pourraient éventuellement être adaptées aux revêtements de DC, à condition que leur gap énergétique soit suffisamment faible.

Il existe un corollaire à la DC appelé *up-conversion* qui permet l'émission de photons d'énergie plus élevée (par exemple visible) que celle des photons absorbés (par exemple infrarouge). Cet aspect de la conversion du spectre solaire est de plus en plus étudié, notamment pour les cellules photovoltaïques organiques dont le gap énergétique est relativement élevé comparé aux autres technologies [73,74].

IV.2. Down-shifting

IV.2.1. Principe

Le *down-shifting*, ou plus communément appelé photoluminescence, est également un moyen qui pourrait permettre d'augmenter les rendements de conversion des cellules photovoltaïques. Toutefois ce type de mécanisme ne permet pas de dépasser la limite de Shockley et Queisser, mais permet seulement de réduire les pertes d'énergie liées à la thermalisation des charges, et plus généralement à la discordance entre le spectre solaire et les spectres d'absorption des semi-conducteurs utilisés.

Par leur nature, les mécanismes de DS impliquent des rendements quantiques d'émission systématiquement inférieurs à 100%.

Le matériau idéal pour le DS devrait posséder les caractéristiques suivantes [75] :

- Une large bande d'absorption, particulièrement dans le domaine où la réponse spectrale de la cellule photovoltaïque est faible ;
- Un coefficient d'absorption suffisamment grand et un rendement quantique de luminescence élevé pour que toute la lumière incidente soit convertie;
- Une bonne transmission dans le domaine où la réponse spectrale de la cellule est importante ;

- Un décalage de Stokes important, pour minimiser les pertes par réabsorption par le matériau photoluminescent ;
- Et bien évidemment une bonne stabilité dans le temps.

On distingue deux grandes catégories de système de conversion à DS développées pour le photovoltaïque : les concentrateurs solaires luminescents, et les couches (ou revêtement) de DS planes.

Le principe d'un concentrateur solaire luminescent est de piéger et de diriger la lumière solaire vers une cellule à haut rendement de petite dimension [76]. Les concentrateurs sont généralement des couches polymères dopées avec une espèce photoluminescente. Une fraction du spectre solaire est convertie par DS au sein même du guide optique et acheminé jusqu'à la cellule comme illustré par le schéma I.16a.

Les revêtements DS sont quant à eux simplement déposés sur la cellule photovoltaïque, comme illustré en Figure I.19b. Cette stratégie permet de pallier le manque d'efficacité de la cellule photovoltaïque aux courtes longueurs d'onde, en évitant la thermalisation des charges, et de la protéger de l'augmentation de la température et des réactions de dégradation qui peuvent en résulter [77].

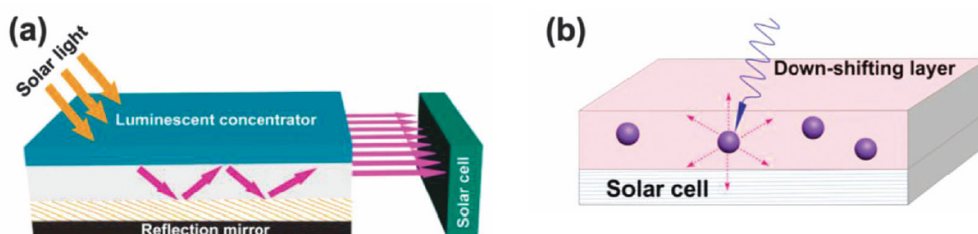


Figure I.19 : Schéma de principe d'un concentrateur solaire luminescent (a) et d'une couche de *down-shifting* pour cellules photovoltaïques (b)

Les types de cellules auxquelles sont destinées ces deux technologies diffèrent : le principal intérêt des concentrateurs solaires luminescents est de réduire considérablement la dimension, et donc le coût, de la cellule photovoltaïque qui lui est associée. Les concentrateurs sont donc prévus pour être utilisés en association avec des cellules à haut rendement, typiquement des cellules photovoltaïques multi-jonctions, qui ne pourraient être commercialement attractives autrement. Ce genre d'application va toutefois à l'encontre de l'esprit des cellules photovoltaïques organiques, dont le principal intérêt devrait être leur faible coût, et leur bonne

faculté d'absorption de la lumière diffuse. C'est pour cela que seules des études concernant des couches de DS planes pour CPO voient le jour actuellement.

IV.2.2. Application aux cellules à base de P3HT

Les premiers systèmes de DS ont été créés pour des applications aux cellules photovoltaïques inorganiques, toutefois quelques systèmes applicables aux photovoltaïques organiques commencent à voir le jour.

L'utilisation de TPD (N,N'-bis(3-méthylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine) a été rapportée par Wang *et al.* en tant que revêtement de DS pour une cellule à base de P3HT:PC₆₀BM [78]. La cellule est déposée sur le substrat en verre / ITO et le revêtement luminescent est appliqué par évaporation sur la face opposée de ce substrat, comme représenté en Figure I.20a.

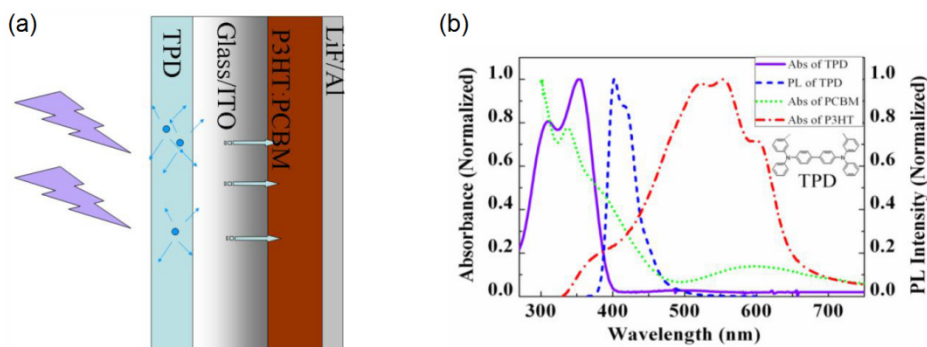


Figure I.20 : Schéma illustrant la structure de la cellule équipée d'un système de *down-shifting* (a) ; spectres d'absorption et de photoluminescence des constituants de la cellule (b)

De cette manière toute la lumière solaire traverse le revêtement avant d'atteindre la cellule, et la majeure partie du spectre en dessous de 370 nm est absorbée par la couche de TPD. L'émission de fluorescence centrée sur 419 nm se trouve en pied de bande d'absorption du P3HT et du PC₆₀BM, ainsi que l'illustre la Figure I.20b. Afin de minimiser les pertes de lumière visible induites par la couche de TPD à la surface de la cellule, une couche anti-réfléchissante en LiF est ajoutée au système. La détermination de l'épaisseur optimale des couches de TPD et de LiF a pu être obtenue par calcul du coefficient de réflexion du système à trois interfaces air/LiF/TPD/verre. Il a ainsi été montré que 90 nm de LiF sur environ 147 nm de TPD permettraient de supprimer l'essentiel de la réflexion dans la gamme 400-600 nm. L'application de ce revêtement a permis une amélioration de l'efficacité de conversion d'environ 7,2 % par rapport à une cellule standard. Toutefois cette amélioration serait majoritairement due au revêtement anti-réflexion et non au système de DS.

Xu *et al.* ont rapporté à la même période l'utilisation d'une couche de DS inorganique pour limiter la dégradation de couches minces de P3HT [79]. L'orthovanadate d'yttrium co-dopé à l'euporium et au bismuth ($\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$) a été utilisé comme matériau photoluminescent, sous forme de couche mince déposée sur lame de verre. La première partie de l'étude se concentre sur la synthèse de poudre d' $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ et de la détermination du taux de dopage optimal en bismuth (5 %) permettant d'obtenir une luminescence intense avec un rendement élevé. Le luminophore $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ est excitable dans la gamme 220-390 nm et émet majoritairement dans le rouge, entre 570 et 630 nm, longueurs d'onde relatives aux transitions $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) de l'ion Eu^{3+} . Les films minces sont ensuite déposés sur lames de verre par ablation laser d'une cible composée de la poudre d' $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ synthétisée précédemment. Les propriétés optiques et structurales de trois films minces d'épaisseurs 23, 35 et 60 nm ont été déterminées. On observe sur la Figure I.21a la diminution de la transmission provoquée par la présence des couches minces. Cette diminution est observée sur l'ensemble du spectre UV-visible, mais semble plus prononcée dans le domaine d'excitation du luminophore, aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm. La couche mince de 60 nm est inutilisable du fait de la trop grande quantité de lumière visible perdue.

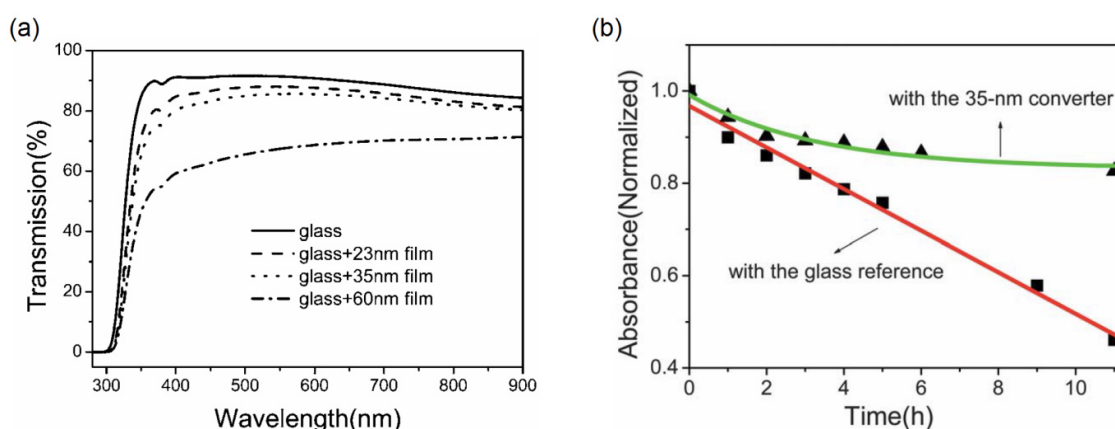


Figure I.21 : Spectre de transmission des couches minces (a) et absorbance normalisée de couches minces de P3HT à 523 nm au cours du vieillissement (b)

L'influence des couches minces d'orthovanadate d'yttrium sur la dégradation photochimique de couches minces de P3HT a été étudiée. Les dépôts de P3HT ont été placés derrière une lame de verre, traitée ou non, et irradiés à l'aide d'une lampe au Xe. Le suivi de la dégradation est effectué par spectroscopie UV-visible par mesure de l'absorbance à 523 nm du P3HT (Figure I.21b). La présence de la couche mince d' $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ de 35 nm a

permis de diviser la vitesse de dégradation du P3HT par trois. Toutefois l'influence du revêtement de DS sur le rendement d'une CPO n'a pas été étudiée.

Enfin, Engmann *et al.* ont récemment étudié l'influence d'une couche en résine époxy luminescente sur les performances d'une cellule protégé par un filtre UV [80]. Cette étude met en avant l'utilité d'une couche de DS dans le cas où l'on utilise un filtre UV pour éviter la dégradation d'une cellule photovoltaïque organique. Une cellule standard à base de P3HT:PC₆₀BM est déposée sur un substrat en verre. Une couche de TiO₂-SiO_x est déposée sur la face supérieure du substrat comme illustré en Figure I.22a.

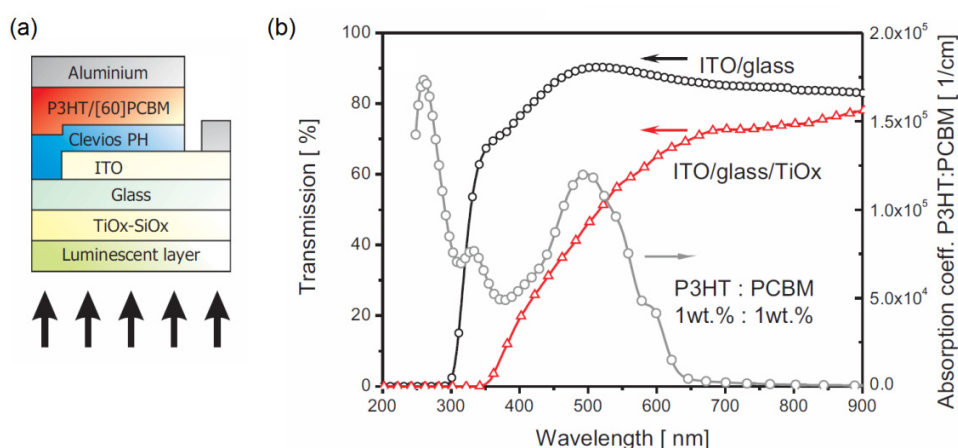


Figure I.22 : Structure du système étudié (a) et spectre de transmission des empilements verre/ITO, filtre/verre/ITO et d'absorption du P3HT:PC₆₀BM (b)

Cette couche joue le rôle de filtre UV mais filtre également une grande partie du spectre visible, amoindissant inévitablement l'efficacité de la cellule (Figure I.22b). Le revêtement luminescent utilisé est déposé par enduction sur le filtre UV et est composé d'une résine époxy dopée à l'aide d'un dérivé luminescent de l'anthracène. Les courbes d'IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*) mesurées permettent de comparer les propriétés des cellules avec ou sans revêtement luminescent. On peut voir sur la Figure I.23a que :

- Sans le revêtement luminescent l'efficacité de la cellule est nul en dessous de 350 nm
- Avec le revêtement elle est de 10 % à 350 nm et décroît jusqu'à 3,5 - 4 % à 300 nm

De plus, la cellule avec le revêtement luminescent possède un IPCE plus important dans le visible que la cellule seule. Cette augmentation est attribuée à l'effet anti-rélecteur de la couche de résine époxy lié à la valeur plus faible de son indice de réfraction devant celui du filtre UV à base de TiO₂.

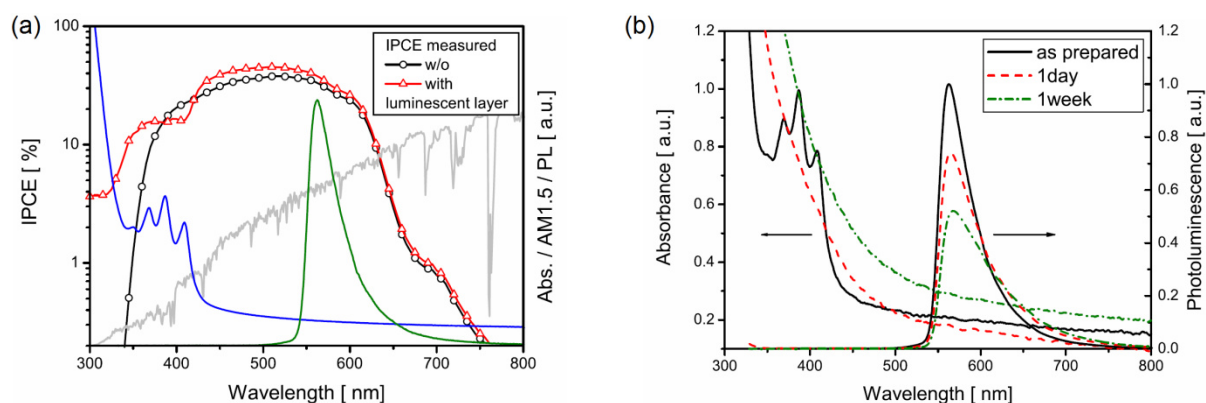


Figure I.23 : IPCE de la cellule avec ou sans film luminescent (a) et spectres d'absorption et de photoluminescence au cours du vieillissement photochimique du revêtement luminescent (b)

Engmann *et al.* ont également étudié la dégradation des propriétés de luminescence de leur revêtement de DS. Il apparaît en Figure I.23b que la résine époxy jaunit au cours du vieillissement (lampe aux halogénures métalliques 1000 W.m^{-2}). L'autre conséquence de l'irradiation est la diminution des propriétés de luminescence qui sont réduites de moitié après une semaine d'irradiation continue. On ne peut toutefois déterminer si cette diminution est due au jaunissement de la résine époxy ou à la dégradation directe du luminophore ou, et c'est le plus probable, à une dégradation de l'ensemble du revêtement (luminophore et résine époxy). Cette étude montre donc l'intérêt que peut avoir une couche de DS pour l'amélioration des propriétés d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT.

Les trois études présentées précédemment ont montré tout l'intérêt que peut apporter un revêtement de *down-shifting* pour la protection des cellules photovoltaïques organiques et l'amélioration de leurs performances et de leur durée de vie. Toutefois des efforts importants restent à faire pour que ces revêtements améliorent à la fois la stabilité et l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques sans détériorer les propriétés initiales des cellules optimisées sans revêtement.

IV.3. Choix du luminophore pour notre étude

Le choix du luminophore est crucial pour obtenir un revêtement de DS convenable et utilisable pour les cellules à base de P3HT. Rappelons et résumons les caractéristiques que doit posséder le luminophore:

- Absorber en dehors de la zone d'absorption du P3HT : 300-450 nm
- Emettre dans la zone d'absorption du P3HT : 450-650 nm (maximum à 520 nm)
- Résister aux conditions d'utilisation des cellules photovoltaïques organiques, température allant jusqu'à 80°C, exposition au rayonnement solaire prolongée
- Posséder un bon rendement quantique de luminescence interne (nombre de photons émis / nombre de photons absorbés) et externe (nombre de photons émis / nombre de photons incidents)

On peut considérer deux types de matériaux luminescents : les matériaux organiques et les matériaux inorganiques. Nous privilégions l'utilisation de matériaux inorganiques dans cette étude, car ils sont beaucoup moins sensibles que les matériaux organiques au rayonnement solaire et notamment lors d'exposition prolongé (incompatibilité avec l'application photovoltaïque).

La quantité de matériaux inorganiques luminescents existant à l'heure actuelle est considérable, toutefois une partie n'est pas excitable dans le domaine de l'UV solaire. De plus, les spécifications (domaine d'absorption) relatives à l'utilisation du P3HT dans la cellule photovoltaïque organique considéré limitent fortement nos possibilités. Notre choix s'est porté sur le luminophore bien connu $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$. Ce luminophore possède en outre d'excellentes propriétés de luminescence persistante lorsqu'il est co-dopé par des ions Dy^{3+} notamment. Ce dernier point nous permet d'envisager une potentielle utilisation d'une cellule photovoltaïque organique une fois la source lumineuse éteinte (la nuit par exemple). Les principales propriétés de ce matériau seront détaillées au chapitre II.

V. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons tout d'abord rappelé quel était le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques, en décrivant le mécanisme mis en jeu dans la conversion photovoltaïque et nous avons succinctement décrit la structure générale d'une cellule.

Puis nous avons décrit la couche active, dont la morphologie est un des points clés du bon fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Les matériaux constitutifs de la couche active ont ensuite été décrits. Parmi les différents polymères conjugués, c'est le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) qui a été retenu pour l'étude que nous avons menée et comme accepteur le choix a porté sur le méthano-fullerène [6,6] phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (PC₆₀BM). La couche active P3HT:PC₆₀BM a en effet fait l'objet de nombreuses études relatives à son comportement photochimique, et les mécanismes réactionnels conduisant à la perte des propriétés de la cellule sous l'effet de la lumière, en présence de dioxygène, peuvent raisonnablement être considérés comme élucidés. Les marqueurs de dégradation du P3HT sont identifiés et il nous sera possible de les quantifier facilement lorsque nous étudierons son comportement en présence ou non des revêtements qui seront élaborés dans la suite de ce travail.

L'encapsulation des cellules est l'objet de la troisième partie de ce chapitre. Nous avons rappelé quelles étaient les propriétés recherchées, barrière, optiques en particulier. Nous avons alors présenté les principaux types de revêtements utilisés pour atteindre ces propriétés, et présenté successivement les différents systèmes d'encapsulation aptes à répondre aux critères recherchés : multicouches organiques/inorganiques, polymères hybrides, nanocomposites, sont les principaux systèmes utilisés.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à la multifonctionnalité de l'encapsulation, visant les propriétés barrière d'une part et l'amélioration du rendement par utilisation d'une couche de conversion de lumière d'autre part. L'aspect barrière n'a pas été développé pendant cette thèse, car nous considérons que les études menées précédemment permettent de répondre en grande partie à cette problématique. C'est donc sur les propriétés de conversion qu'a porté notre attention. Il existe deux systèmes de conversion de lumière permettant de modifier le spectre de la lumière incidente de façon à convertir tout ou partie du rayonnement UV en rayonnement visible, bien absorbé par la couche active : la *down-conversion* (DC) et le *down-shifting* (DS). Les principes ont alors été décrits et sur la base des résultats de la

littérature, nous avons montré quel pourrait être l'intérêt d'un revêtement de *down-shifting* pour la protection et l'amélioration des performances et de la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques.

L'aluminate de strontium $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ a été choisi comme matériau pour la conversion du rayonnement UV solaire dans les revêtements de *down-shifting* développés par la suite.

CHAPITRE II :

Elaboration, caractérisation des
charges et des composites

Le chapitre précédent nous a permis de mieux appréhender la nature des problématiques liées aux cellules photovoltaïques organiques (CPO), et notamment celles à base de P3HT. Différentes solutions ont été et continuent à être développées pour améliorer leur durée de vie et leur rendement de conversion, toutefois peu d'entre elles essaient d'améliorer ces deux propriétés à l'aide d'un seul et même dispositif. Le développement de revêtement de down-shifting pourrait répondre favorablement à cette problématique. Le choix du matériau de conversion est dépendant de la cellule photovoltaïque utilisée. L'aluminate de strontium $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+} (\text{Dy}^{3+})$ nous semble être un candidat idéal pour le développement d'un revêtement de conversion pour CPO à base de P3HT.

Dans la première partie de ce chapitre les principales propriétés de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+} (\text{Dy}^{3+})$ seront rapportées. Différentes méthodes de synthèse ont été étudiées dans le but d'obtenir diverses morphologies et tailles de particules. Une charge luminescente commerciale sera finalement utilisée afin d'élaborer des revêtements de down-shifting par différentes méthodes : l'extrusion et l'enduction. Les propriétés optiques des films composites réalisés seront finalement caractérisées.

I. ETAT DE L'ART

I.1. Découverte

Les propriétés de photoluminescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ sont connues depuis les années 1960 [81] et ont été étudiées, notamment pour être utilisées dans l'éclairage et les tubes cathodiques.

A l'heure actuelle $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ est un matériau bien connu pour la persistance de sa luminescence verte, pouvant durer de plusieurs heures à une trentaine d'heures en fonction de sa composition et de sa méthode de synthèse. Matsuzawa *et al.* ont décrit sa découverte en 1996 et annoncé alors une durée de persistance allant jusqu'à une dizaine d'heures [82]. Depuis lors, ce luminophore n'a cessé d'être étudié, afin d'améliorer ses propriétés de luminescence et de comprendre les mécanismes impliqués dans le phénomène de luminescence persistante. Les méthodes utilisées pour synthétiser SrAl_2O_4 sont très variées. La plus utilisée dans le milieu industriel est sans conteste la synthèse à l'état solide à 1300-1400 °C, mais on retrouve dans la littérature la méthode sol-gel [83], la synthèse assistée par micro-onde [84], la co-précipitation en condition hydrothermale [85], la méthode Pechini

[86], la combustion [87], ou encore des méthodes plus particulières comme la croissance par LHPG (« *Laser-Heated Pedestal Growth* ») [88], la méthode de spray-pyrolyse [89] ou l'*electrospinning* [90]. Toutes ces méthodes ont été développées dans le but d'obtenir diverses morphologies de ce matériau et/ou de diminuer l'énergie nécessaire à sa fabrication. Quelle que soit la méthode de synthèse, il est nécessaire de passer par une étape de réduction à haute température (1000 °C) afin d'obtenir l'euporium sous sa forme divalente.

I.2. Structure et luminescence

I.2.1. Structure cristalline de SrAl_2O_4

L'aluminate de strontium SrAl_2O_4 (qui sera noté SAO dans la suite) existe sous deux formes cristallographiques. La phase la plus couramment étudiée et utilisée est une phase de type monoclinique (groupe d'espace $P2_1$, paramètres de la maille : $a = 8,447 \text{ \AA}$, $b = 8,816 \text{ \AA}$, $c = 5,163 \text{ \AA}$, $\beta = 93,42^\circ$), notée SAO-M. Cette structure est formée d'un réseau tridimensionnel composé de tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ reliés entre eux par leurs sommets (Figure II.1). Cet aluminate de strontium possède également deux phases dites hautes températures de type hexagonal. La première transition se produit à environ 680°C et l'aluminate obtenu se décrit dans le groupe d'espace $P6_3(\sqrt{3}A)$. La deuxième forme cristallographique apparaît lors d'une transition vers 860°C et cristallise dans le groupe d'espace $P6_322$ [91]. La taille de l'ion Sr^{2+} conduit à la déformation du réseau hexagonal, qui se forme à haute température, pour donner la phase monoclinique de SrAl_2O_4 à température ambiante.

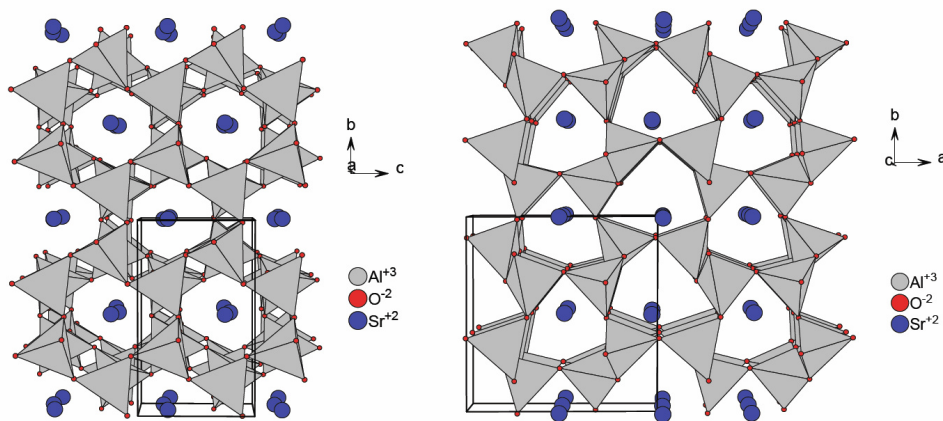


Figure II.1 : Structure cristalline de la forme monoclinique de SrAl_2O_4 [92]

Le réseau des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ forme des canaux dans les directions a et c dans lesquels s'insèrent les ions Sr^{2+} comme illustré en Figure II.1. Il existe deux positions

cristallographiques pour les ions Sr^{2+} dans SAO-M. Les deux sites possèdent la même coordinance (VI+I) avec des distances entre le strontium et l'oxygène assez proches (Figure II.2).

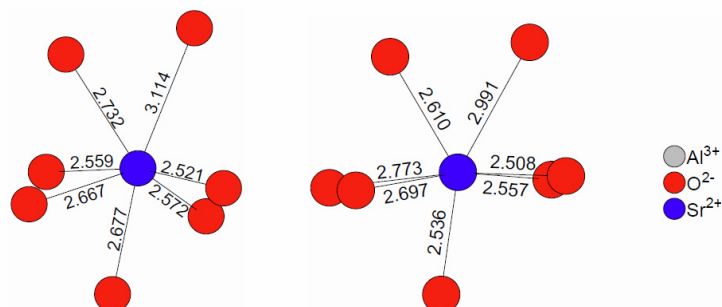


Figure II.2 : Description des sites cristallographiques de Sr^{2+} dans SAO-M [92]

I.2.2. Structure électronique de SrAl_2O_4 (: Eu^{2+} ou non)

Le gap énergétique de SrAl_2O_4 a été estimé à 6,5 eV à partir des mesures de photoluminescence conduites par Palilla *et al.* sur la matrice dopée Eu^{2+} [93]. La structure électronique de SrAl_2O_4 : Eu^{2+} a été décrite récemment par Nazarov *et al.* [94]. Les calculs de densité d'états électroniques ont montré que la bande de valence est principalement constituée des orbitales 2p de l'oxygène ainsi que d'une petite contribution des orbitales 3s et 3p de l'aluminium. La bande de conduction est constituée principalement des états 5s du strontium.

I.2.3. Propriétés de photoluminescence de SrAl_2O_4 : Eu^{2+}

L'euporium est introduit dans le réseau de SrAl_2O_4 en se substituant à l'ion Sr^{2+} dans les deux sites cristallographiques disponibles. Ce résultat a été confirmé par des études en RPE [95,96].

Le diagramme d'énergie de l'ion Eu^{2+} est présenté à la Figure II.3. Les propriétés optiques de cet ion sont principalement gouvernées par des transitions électroniques entre les configurations $4f^7$ et $4f^65d^1$. Les orbitales 5d étant très exposées à l'effet de l'environnement cristallin, la position en énergie des états de la configuration $4f^65d^1$ et les transitions interconfigurationnelles associées seront par conséquent très affectées par la nature de la matrice d'accueil pour cet ion.

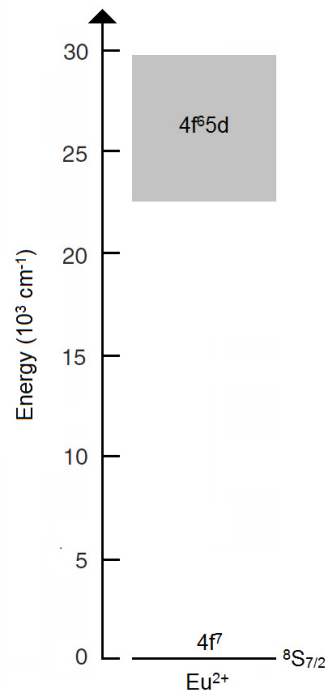


Figure II.3 : Diagramme d'énergie de l'ion Eu^{2+}

La Figure II.4 présente les spectres d'émission et d'excitation de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ à température ambiante. Le spectre d'émission consiste en une bande large centrée sur 520 nm qui est attribuée à la transition radiative $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de l'euprium divalent. Le luminophore peut être excité dans une large gamme de longueur d'onde allant de 270 à 450 nm environ. Ces propriétés de luminescence sont tout à fait adaptées à une utilisation dans un revêtement de *down-shifting* pour cellule photovoltaïque organique à base de P3HT (cf. chapitre I, §IV.3).

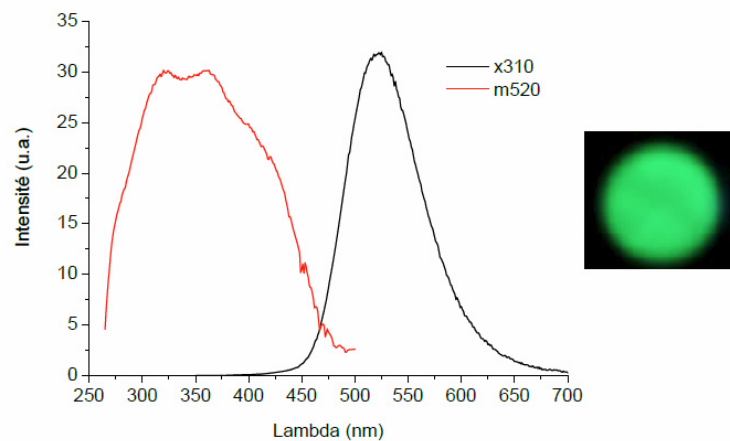


Figure II.4 : Spectres d'excitation ($\lambda_{\text{émission}} = 520 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{excitation}} = 310 \text{ nm}$) de $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ et photographie de l'émission [92]

I.2.4. Luminescence persistante de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

La caractéristique la plus intéressante de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ est de présenter une phosphorescence de plusieurs heures lors d'un co-dopage avec Dy^{3+} (et B^{3+}). Il est très fréquent d'ajouter du bore, en tant que flux, lors de la synthèse de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Ceci permet d'accélérer la croissance des grains et donc de diminuer le temps et la température du traitement thermique. Le faible rayon ionique de B^{3+} (0,11 Å) lui permet de se substituer à Al^{3+} (0,39 Å). Des mesures infrarouge et de RMN du solide ont montré la formation et l'insertion de tétraèdres $[\text{BO}_4]$ dans le réseau de $[\text{AlO}_4]$ [97,98]. L'insertion de ces groupements conduit à la formation de contraintes structurales locales qui sont partiellement relâchées via la formation de groupements planaires BO_3 [99].

La présence de ces groupements semble jouer un rôle important dans le mécanisme de phosphorescence de cet aluminat de strontium, de même, par exemple, qu'un certain déficit en ions Sr^{2+} [100].

Il est à noter qu'un grand nombre de mécanismes a été proposé pour expliquer la phosphorescence de ce matériau mais également de tous les matériaux présentant les mêmes caractéristiques de phosphorescence induites par un co-dopant ($\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ par exemple). Tous mettent en jeu des transports de charges (trous ou électrons) et le piégeage de ces porteurs par une lacune (cationique ou anionique), par le dopant et/ou par le co-dopant. Ceci entraîne de fait des modifications de valence des ions et conduit vite à un système d'une grande complexité.

A ces phénomènes s'ajoutent des difficultés liées au contrôle des défauts du réseau (défauts générés par les compensations de charge lorsqu'un cation trivalent se substitue à un cation divalent, lacunes, ségrégations de défauts, etc...), à la microstructure et à la maîtrise de la pureté chimique et cristallographique des phases. A ce jour, aucun modèle n'est véritablement suffisamment robuste pour prendre en compte tous ces paramètres et aboutir à description prédictive des propriétés de phosphorescence de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE SrAl_2O_4 (Eu^{2+} , Dy^{3+})

Dans cette partie nous allons présenter les différentes méthodes de synthèse mises en œuvre pour obtenir SrAl_2O_4 . Ces méthodes sont : la voie solide modifiée, la co-précipitation en condition hydrothermale et la méthode Pechini. Les synthèses ont été effectuées dans le but d'avoir des morphologies et des tailles de particules variées. L'autre but était d'étudier l'effet de ces paramètres sur les propriétés optiques et sur la dégradation photochimique d'un revêtement de *down-shifting* élaboré à partir de ces matériaux.

Toutes les synthèses ont été réalisées en utilisant les précurseurs de strontium et d'aluminium dans les proportions stœchiométriques. Lors des synthèses contenant les dopants (Eu et/ou Dy) ces derniers étaient introduits en substitution du strontium selon la formule nominale : $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}_x, \text{Dy}_y$

II.1. La synthèse par voie solide modifiée

II.1.1. Principe

Les synthèses par céramisation traditionnelle (ou voie solide) sont parfois longues et fastidieuses car elles nécessitent un grand nombre de cycles de broyage/calcination pour obtenir un matériau homogène. Des précurseurs hydrosolubles ont, dans ce contexte, été préférés aux oxydes et aux carbonates et une première homogénéisation en solution a été effectuée.

II.1.2. Conditions de synthèse

Les nitrates de strontium, d'aluminium ont été dissouts dans un minimum d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'une solution transparente. La solution a été chauffée à 100 °C sous agitation magnétique pour éliminer l'eau. Après plusieurs heures, la poudre obtenue (un mélange de nitrates de strontium et d'aluminium) a été broyée puis pressée sous forme de pastille. Celles-ci ont été chauffées à 1000 °C pendant 4 heures dans un four à moufle afin de décomposer les nitrates. La poudre obtenue a été ensuite calcinée à des températures comprises entre 1200 et 1400 °C pendant 15 à 20 heures.

Le Tableau II.1 présente les quantités de matière typiquement utilisées pour la synthèse de SrAl_2O_4 .

Tableau II.1 : Réactifs pour la synthèse par voie solide modifiée de SrAl_2O_4

Réactifs	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Equivalence
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	0,02	7,5026	2
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	0,01	2,1163	1

II.1.3. Caractérisations cristallographiques

La Figure II.5 présente un suivi de la cristallisation des échantillons après chaque traitement thermique.

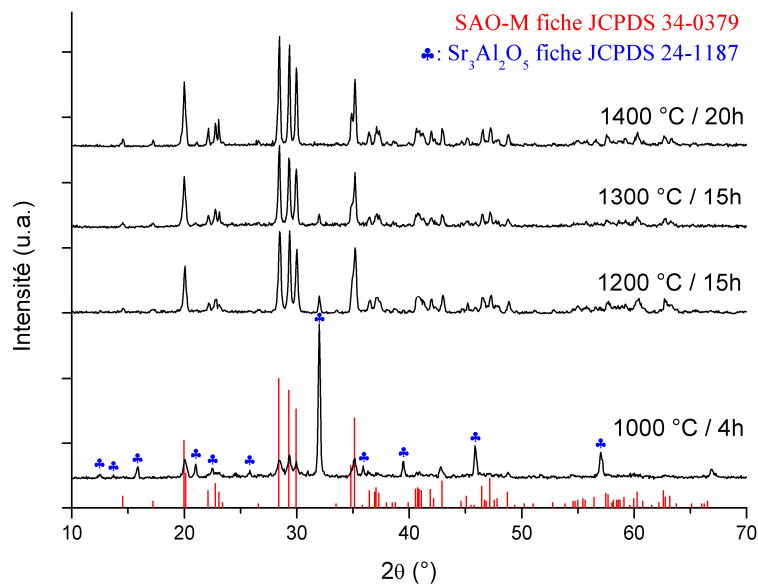


Figure II.5 : Diffractogrammes de rayons X de SrAl_2O_4 en fonction des conditions de traitement thermique.

Notons que les résultats concernant les échantillons dopés ne sont pas présentés ici car ils sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons non-dopés. Il est clair qu'un traitement de 4 heures à 1000 °C ne permet pas d'obtenir SrAl_2O_4 mais plutôt la phase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Cette phase non désirée ne disparaît du diffractogramme qu'à l'issue d'un traitement de 20 heures à 1400 °C. La phase obtenue correspond au morphotype monoclinique de SAO, ainsi qu'en témoigne la comparaison avec la fiche de référence JCPDS 34-0379 pour cette forme structurale. Signalons ici le critère introduit par Henderson et Taylor selon lequel il est possible d'évaluer les proportions des polymorphes monocliniques et hexagonaux de SAO dans un mélange de ces deux phases [101]. Les diffractogrammes de rayons X de SAO-M et SAO-H se recouvrent assez largement, sauf dans l'intervalle angulaire 27 – 31° (en échelle 2θ pour une anode cuivre). Dans cet intervalle, les pics ($\bar{2}11$) et (211) sont exclusivement

caractéristiques de SAO-M alors que les pics (220) de SAO-M et (102) de SAO-H sont en revanche largement superposés (Figure II.6).

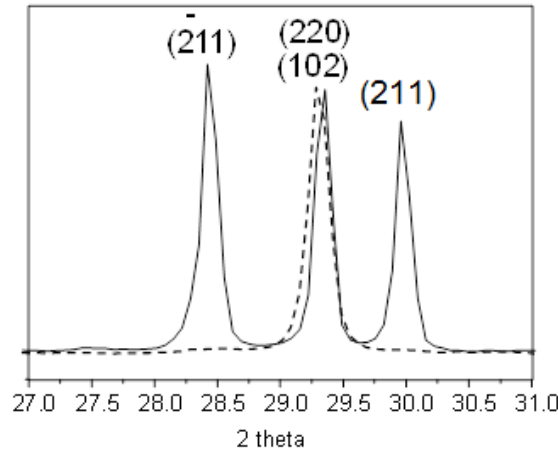


Figure II.6 : Diffractogrammes de rayons X caractéristiques de SAO-M (trait plein) et de SAO-H (trait pointillé).

La mesure des surfaces intégrées $I(\bar{2}11)$ et $I(220+102)$ et le calcul du rapport $R = I(\bar{2}11) / I(220+102)$ permet ainsi de rendre compte des proportions des deux polymorphes. Une valeur $R = 1,09$ indique une forme exclusivement M alors que toute valeur inférieure indique la présence d'un mélange M + H. Cette procédure permet de calculer un coefficient R de 1,09 pour les phases préparées par la voie solide modifiée à 1400 °C. Ces phases sont donc exclusivement monocliniques.

II.1.4. Granulométrie

Un échantillon de SAO synthétisé par voie solide modifiée ayant subi un traitement thermique à 1400 °C pendant 20 heures a été retenu et sera utilisé par la suite pour l'élaboration de films composites. L'échantillon en question a été tamisé à l'aide d'un tamis en nylon de 15 μm puis analysé par granulométrie laser (cf. Annexe A). Sa dispersion de taille est présentée en Figure II.7. On peut alors déterminer un diamètre apparent moyen d_{50} proche de 7 μm et un diamètre d_{95} d'environ 20 μm .

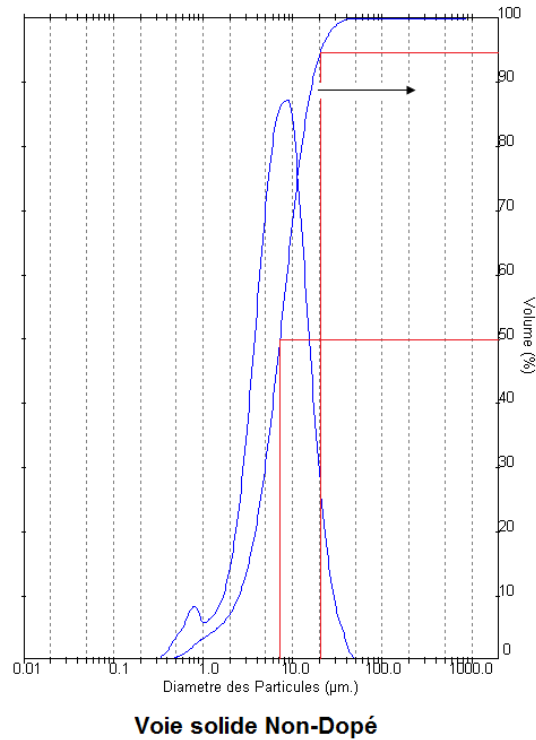


Figure II.7 : Courbes granulométriques de l'échantillon non-dopé synthétisé par voie solide modifiée.

II.2. La synthèse par co-précipitation hydrothermale

II.2.1. Principe

Cette synthèse consiste en la précipitation simultanée de sels métalliques constitutifs de la phase cristalline souhaitée. Afin d'avoir une précipitation la plus homogène possible, un agent de précipitation tel que l'urée a été utilisé. Cet agent se décompose en solution par l'action de la température pour former des espèces telles que l'ammoniaque, ce qui va avoir pour effet une augmentation du pH de manière homogène dans toute la solution. Cette augmentation de pH conduira à la précipitation des espèces cationiques présentes en solution sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. L'ensemble de la synthèse est faite dans un autoclave afin de conserver les produits de décomposition volatiles issus de l'agent de précipitation. De plus, l'utilisation d'un autoclave autorise une augmentation de la pression du système sans perte de solvant et permet d'augmenter la température de réaction au delà du point d'ébullition du solvant utilisé. L'augmentation de la température de réaction peut favoriser, dans certain cas, la cristallisation directe du produit souhaité, sans nécessiter de traitement thermique ultérieur. La synthèse de SAO par cette méthode doit, en principe, permettre l'obtention de particules nanométriques, sous forme d'aiguille, comme rapporté dans quelques publications [102-104].

II.2.2. Conditions de synthèse

Les produits synthétisés en conditions hydrothermales sont dopés à l'euprium (1 %) et au dysprosium (2 %). Des solutions à 0,04 mol l⁻¹ de ces éléments ont été obtenues par dissolution des oxydes dans de l'acide nitrique dilué. Ces solutions ont été ajoutées à des solutions aqueuses de nitrates d'aluminium et de strontium et d'éthylène glycol préalablement préparées dans de l'eau distillée. L'urée a été introduite en dernier lieu. Après 5 minutes d'agitation, la solution a été transférée dans le sceau en Téflon d'un autoclave de 50 ml et mise dans une étuve à 130 °C pendant 24 heures. Une suspension blanche est ainsi obtenue. Elle est centrifugée et lavée à l'eau distillée ainsi qu'à l'éthanol, puis séchée dans une étuve ventilée à 60 °C. Le solide blanc résultant est finalement calciné entre 1200 et 1300 °C pendant 4 heures. Le Tableau II.2 répertorie les quantités de matière utilisées pour la synthèse de SrAl₂O₄ : 1 mol % Eu³⁺ ; 2 mol % Dy³⁺.

Tableau II.2 : Réactifs pour la synthèse par co-précipitation hydrothermale de Sr_{0,97}Al₂O₄ : Eu_{0,01}, Dy_{0,02}

Réactifs	M (g/mol)	n (mmol)	V (ml)	m (g)	Equivalence
Al(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O	375,13	10	-	3,7513	2
Sr(NO ₃) ₂	211,63	4,85	-	1.0264	0,97
[Eu] à 0,04 M	-	0,05	1,25	-	0,01
[Dy] à 0,04 M	-	0,1	2,5	-	0.02
Ethylène glycol	62,07	0,075	-	4,6553	-
CO(NH ₂) ₂	60,06	0,05	-	3,003	-
H ₂ O	18,02	-	-	33,5	-

II.2.3. Caractérisations cristallographiques

Un diffractogramme de rayons X représentatif d'un échantillon synthétisé par co-précipitation en condition hydrothermale est présenté à la Figure II.8.

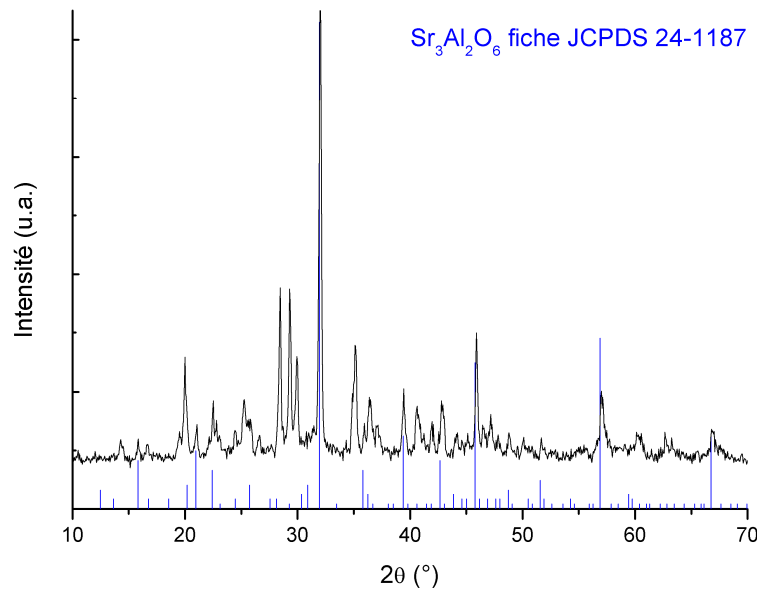


Figure II.8 : Diffractogramme de rayons X d'un échantillon synthétisé par co-précipitation hydrothermale à 130 °C / 24h puis calciné à 1200 °C / 4h

Il indique la formation d'un mélange des phases SrAl_2O_4 et $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, cette dernière étant majoritaire. L'aluminate $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ est une des nombreuses phases à stœchiométrie définie apparaissant dans le diagramme pseudo-binaire $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Sa formation révèle un écart non négligeable par rapport à la stœchiométrie ciblée ($\text{Sr} : \text{Al} = 1 : 2$) et peut éventuellement s'expliquer par l'élimination d'une importante fraction d'aluminium lors de l'étape de lavage. Les nombreux essais qui ont été menés par la suite en modifiant les conditions opératoires (temps et température de synthèse, température de calcination, quantité d'agent de précipitation, etc...) n'ont pas permis d'obtenir la phase SrAl_2O_4 de façon répétable.

Une observation au microscope électronique à balayage couplée à une analyse EDX (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*) a cependant permis de confirmer la formation de motifs aciculaires pour SrAl_2O_4 , conformément à ce qui était attendu. Ces aiguilles sont agglomérées et intimement associées aux microstructures de l'aluminate $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (Figure II.9 et Figure II.10). Les différents traitements de broyage et de sonication qui ont été réalisés sur ces systèmes n'ont pas permis d'isoler les aiguilles. Cette méthode de synthèse a finalement été abandonnée.

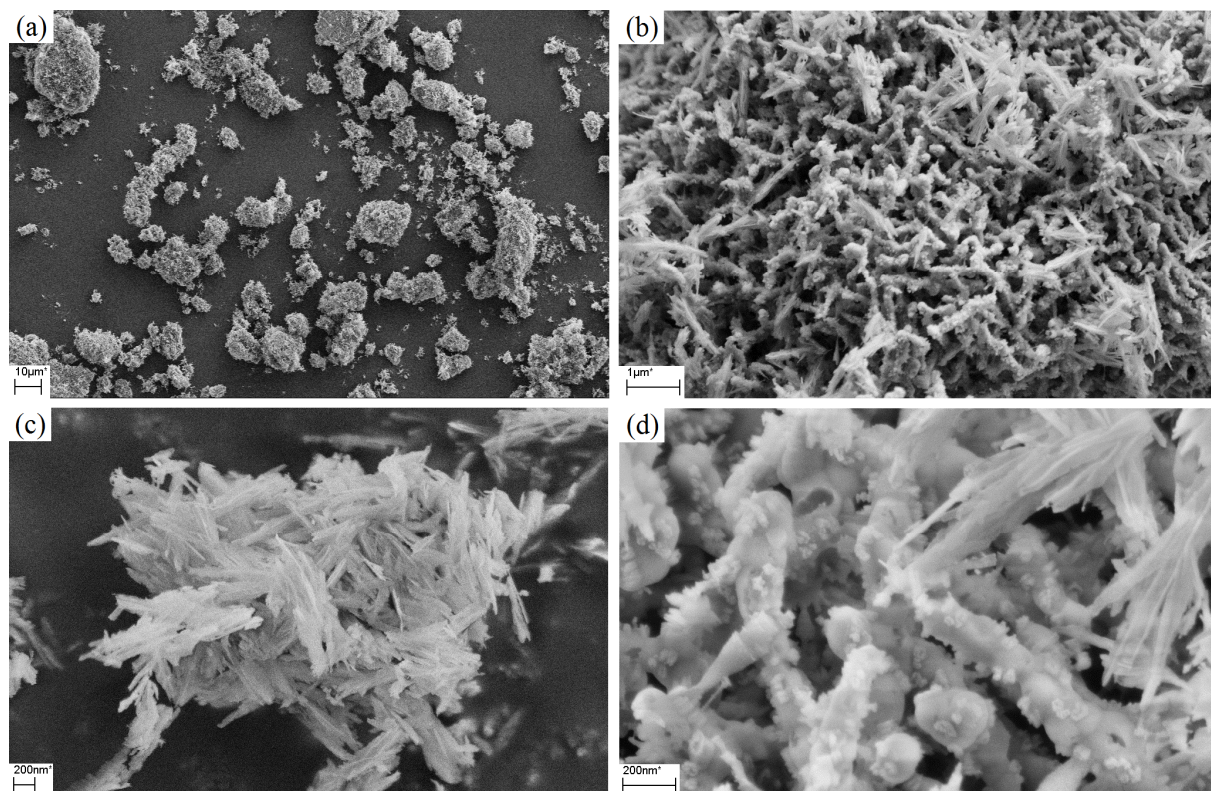


Figure II.9 : Clichés MEB d'un échantillon synthétisé par co-précipitation hydrothermale, calciné à 1200 °C / 4h

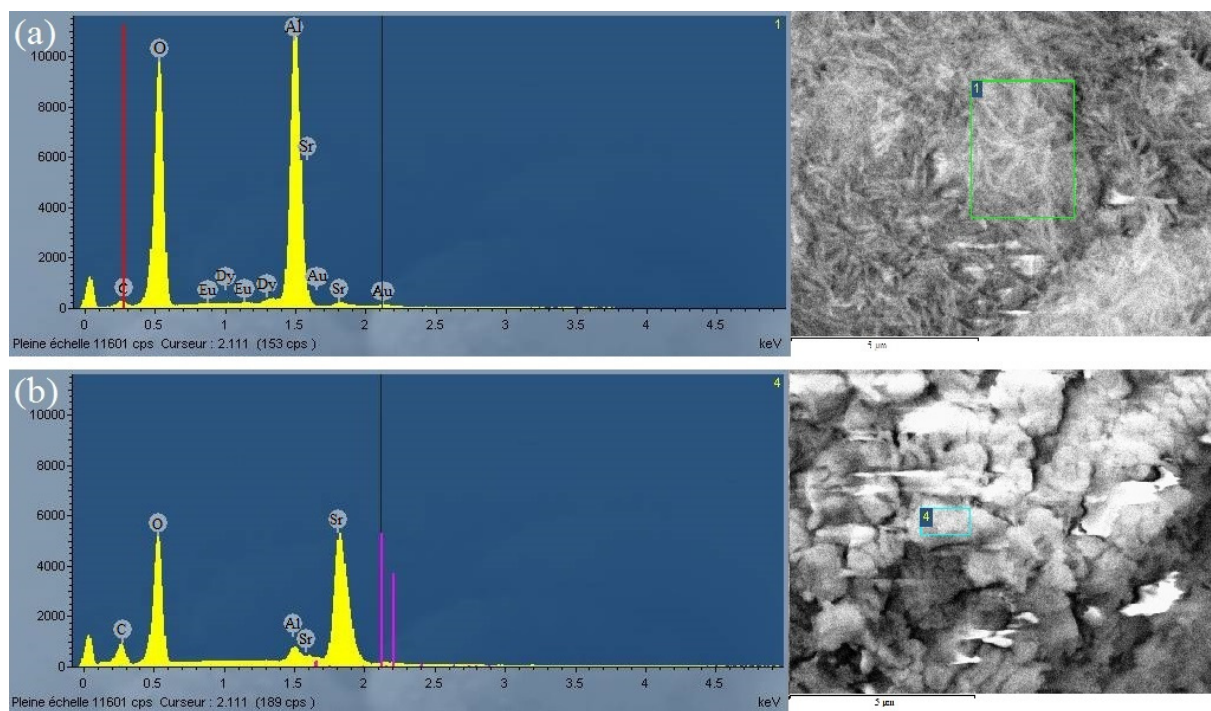


Figure II.10 : Mesures EDX relatives aux « aiguilles » (a) et à la structure de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (b)

II.3. La synthèse Pechini

II.3.1. Principe

Cette méthode, mise au point et brevetée en 1969 par Maggio P. Pechini [105], est basée sur l'utilisation d'une résine qui est synthétisée en solution grâce à la réaction d'estérification d'un agent de chélation (typiquement l'acide citrique) et de l'éthylène glycol. L'agent de chélation joue également le rôle de complexant pour les cations présents dans le milieu et favorise une homogénéisation à l'échelle atomique. Cette pré-organisation du milieu réactionnel facilite grandement la cristallisation du composé recherché lors du traitement thermique final. L'intérêt de la méthode Pechini pour la synthèse de SAO est (1) d'abaisser la température du traitement thermique par rapport aux méthodes de céramisation traditionnelles et (2) de former un solide nanophasé. [86,106].

II.3.2. Conditions de synthèse

Les nitrates d'aluminium, d'euporium et l'acide citrique ont été dissouts à 80 °C dans un mélange d'éthylène glycol et d'eau. L'ajout de carbonate de strontium à cette solution conduit à un dégagement de CO₂ qui indique une décomposition. Au bout de quelques minutes la solution devient transparente. L'agitation est conservée à 80 °C afin d'éliminer l'eau, de former les complexes et d'amorcer la polyestérification du système. Après 4 heures, la solution obtenue est toujours transparente mais la viscosité a augmenté. La solution est alors mise dans une étuve à 140 °C pendant 2 heures pour terminer la réaction de polymérisation. On obtient alors un solide très poreux, semblable à une meringue jaunâtre. La résine est mise dans une étuve à 250 °C pendant toute une nuit afin d'amorcer sa décomposition. Le solide marron et friable obtenu est broyé puis calciné entre 800 et 1100°C pendant 3 à 4 heures. Le Tableau II.3 présente les quantités de matière utilisées pour la synthèse de SAO non-dopé.

Tableau II.3 : Réactifs pour la synthèse par la méthode Pechini de SrAl₂O₄

Réactifs	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Equivalence
Al(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O	375,13	0,01	3,7513	2
SrCO ₃	147,63	0,005	0,7382	1
Acide Citrique	192,124	0,03	5,7637	-
Ethylène glycol	62,07	0,12	7,4484	-
H ₂ O	18,02	0,14	2,5	-

Plusieurs échantillons co-dopés à l'euporium et au dysprosium ont également été synthétisés par cette méthode.

II.3.3. Caractérisations cristallographiques

La Figure II.11 montre l'évolution des diffractogrammes de rayons X en fonction de la température de traitement thermique. Les phases cristallines apparaissent dès 900 °C sous la forme d'un mélange des polymorphes M et H ($R = 0,67$). Un traitement à 1100 °C permet d'obtenir la phase SAO pratiquement sous sa forme monoclinique ($R = 0,92$). La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est significativement plus importante que dans le cas de l'homologue SAO préparé par voie solide modifiée. Cet effet d'élargissement est attribué au caractère nanométrique des domaines cohérents de diffraction dans le cas de la synthèse Pechini.

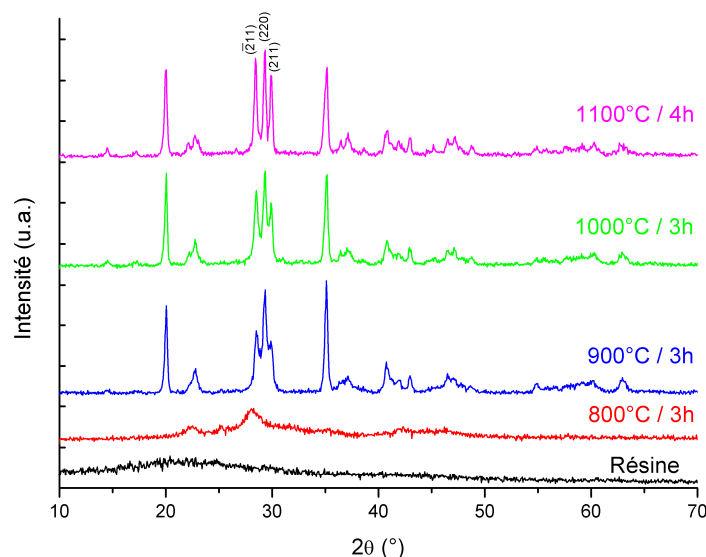


Figure II.11 : Diffractogrammes de rayons X d'échantillons synthétisés par la méthode Pechini, calcinés à différentes températures

Contrairement à la synthèse par co-précipitation, la méthode Pechini permet d'obtenir de manière répétable la phase SrAl_2O_4 , avec à chaque fois le mélange des phases monoclinique et hexagonale observé précédemment.

II.3.4. Spectroscopie infrarouge

Une pastille en KBr contenant 2 % en masse d'un échantillon synthétisé par voie Pechini et calciné à 1000 °C pendant 3 heures a été analysée en spectroscopie infrarouge en transmission (Figure II.12). On retrouve les principales bandes d'absorption caractéristiques de SrAl_2O_4

dans la gamme $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [90-108]. Le massif d'absorption situé entre 3700 et 3100 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des groupements O-H de l'eau contenu dans l'échantillon. Les bandes présentent dans les gammes $3000\text{-}2800$ et $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ suggèrent la présence de matière organique résiduelle dans l'échantillon.

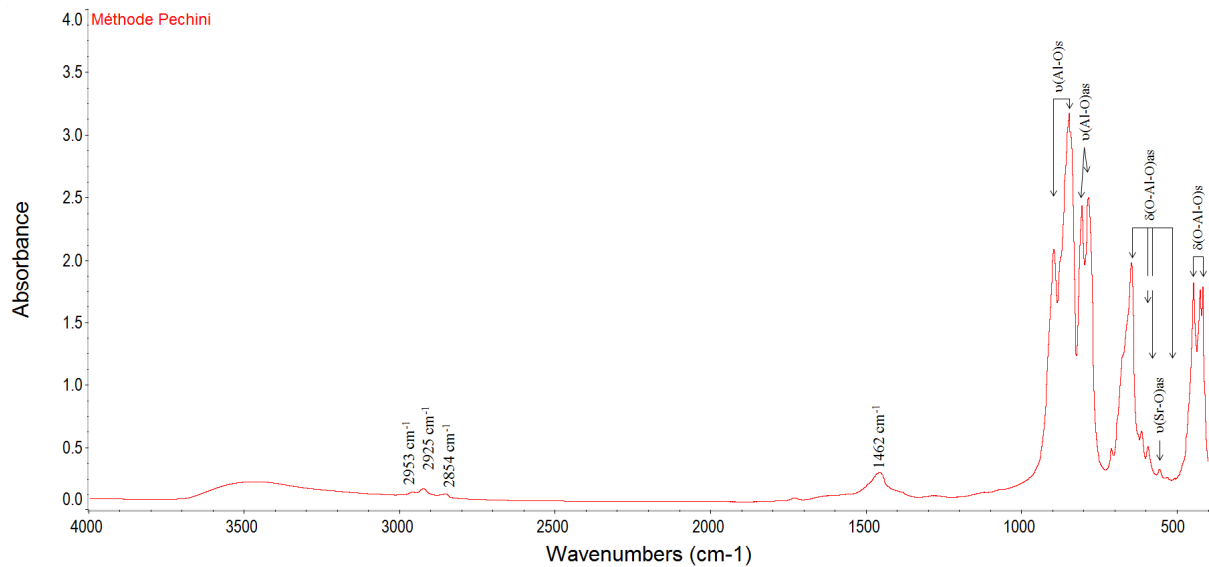


Figure II.12 : Spectre infrarouge d'un échantillon obtenu par voie Pechini inclus dans une pastille de KBr.

II.3.5. Caractérisations morphologiques

Les clichés de microscopie électronique à balayage d'échantillons synthétisés par la méthode Pechini et calcinés à des températures de 1000 ou 1100 °C pendant 3 à 4 heures sont présentés en Figure II.13.

On note que les particules obtenues par cette méthode de synthèse sont extrêmement poreuses (Figure II.13a). Cela est dû sans nul doute à la libération des gaz issus de la décomposition thermique de la résine polyester constitutive du précurseur. Les particules sont très friables de sorte qu'on obtient facilement des particules de dimensions comprises entre $20\text{ }\mu\text{m}$ et quelques centaines de nanomètres à la suite d'un simple broyage manuel (Figure II.13b). Les morphologies sont très variées (Figure II.13c). On retrouve, pour les plus grosses des particules, des pores ouverts de plusieurs centaines de nanomètres, caractéristiques de cette méthode de synthèse (Figure II.13d). Ces différents paramètres (tailles des particules et des pores, morphologies) sont très dépendants de la température de traitement, de la cinétique de chauffe et des étapes de broyage pré et post calcination.

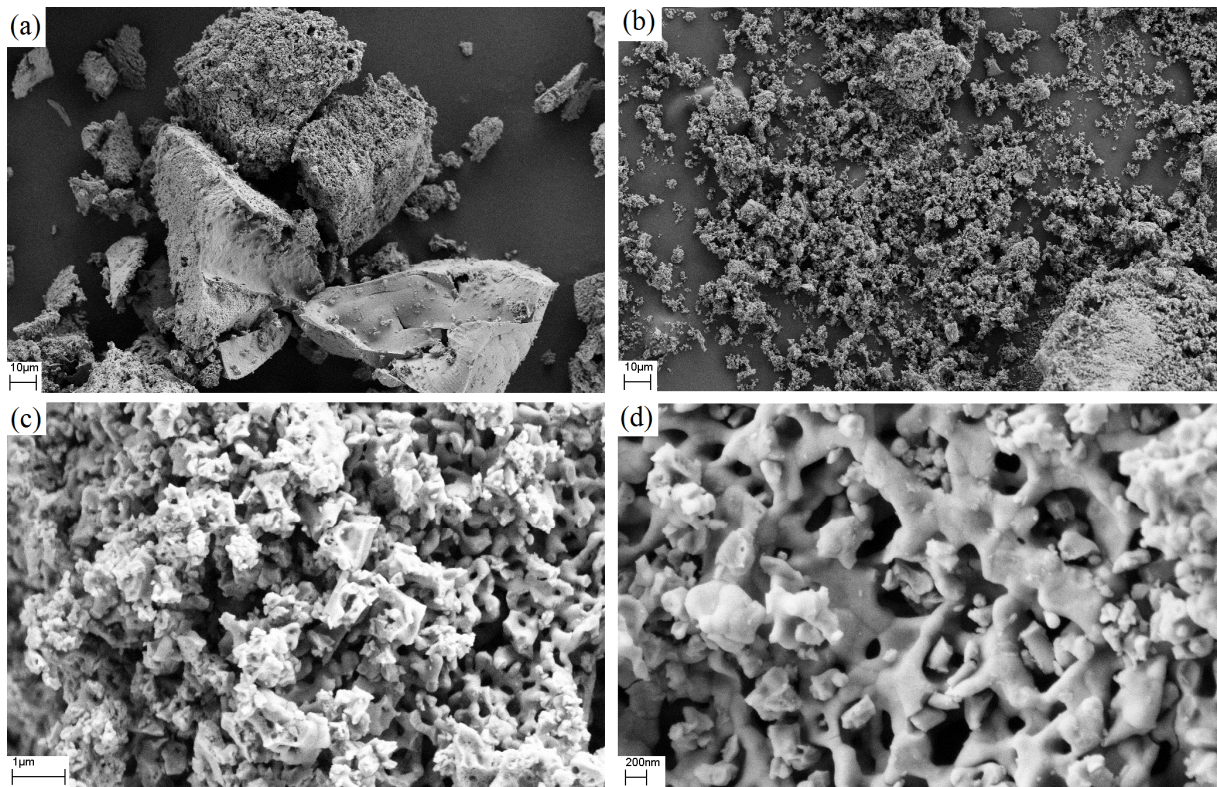


Figure II.13 : Clichés MEB typique d'échantillons synthétisés par la méthode Pechini et broyés

Un échantillon de SAO synthétisé par voie Pechini, ayant subi un traitement thermique à 1000 °C pendant 3 heures, sera utilisé par la suite pour l'élaboration de films composites. L'échantillon en question a été tamisé à l'aide d'un tamis en nylon de 15 μm puis analysé par granulométrie laser. Sa dispersion de taille est présentée en Figure II.14. On peut alors déterminer un diamètre apparent moyen d_{50} proche de 7 μm et un diamètre d_{95} d'environ 20 μm , ce qui s'avère être identique à ceux obtenus pour l'échantillon retenu réalisé par voie solide modifiée.

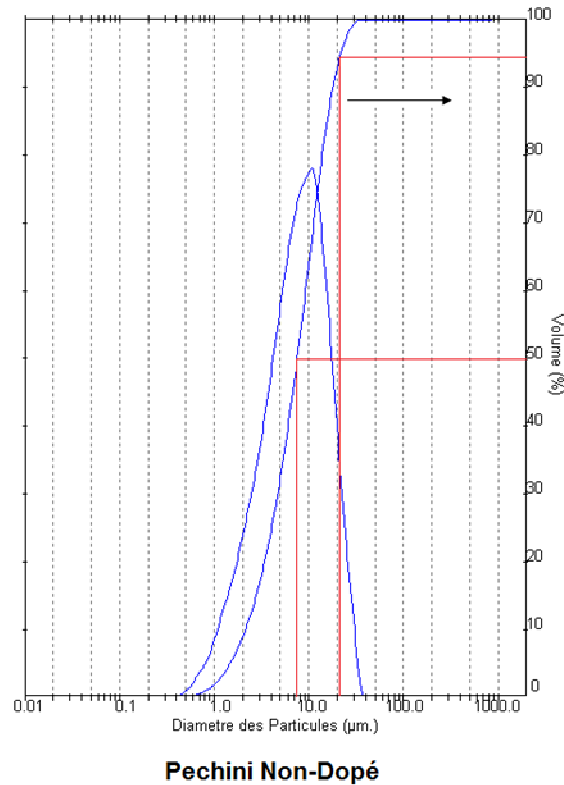


Figure II.14 : Courbe granulométrique de l'échantillon synthétisé par voie Pechini

II.3.6. Traitement thermique de réduction

La synthèse du pigment $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nécessite une étape de réduction des ions Eu^{3+} . Celle-ci est conduite dans un four tubulaire sous flux continu de gaz réducteur (H_2 / N_2), selon la procédure schématisée à la Figure II.15.

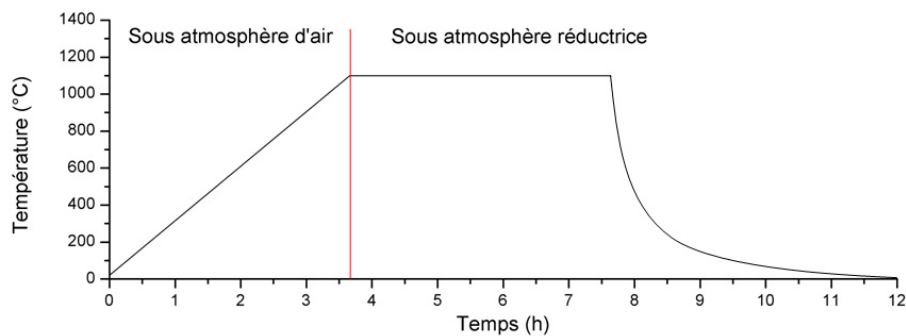


Figure II.15 : Traitement thermique d'une résine Pechini

Dans le cas des poudres élaborées par la méthode Pechini, il est nécessaire au préalable de procéder à une étape de calcination sous air pour éliminer toute part organique résiduelle. Cette étape s'est avérée à posteriori très difficile à maîtriser car même après avoir mis en

œuvre différentes conditions de traitements (températures, durées, cinétiques de chauffe), il n'a pas été possible de se débarrasser complètement des résidus carbonés prisonniers des pores. De fait, les différentes poudres obtenues à l'issue de l'étape de réduction sont toutes plus ou moins grisâtres. Le programme de calcination présenté à la Figure II.16 est celui qui a permis d'obtenir les poudres Pechini les moins teintées.

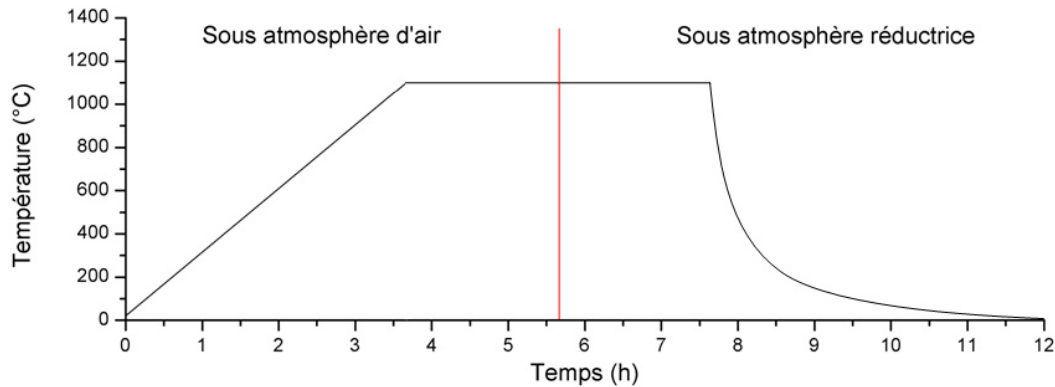


Figure II.16 : Programme de calcination minimisant la formation de carbone résiduel

II.4. Bilan

La synthèse des phases SrAl_2O_4 , dopées ou non, s'est avérée bien plus délicate à maîtriser que ne le laisse présager la littérature :

- la synthèse par co-précipitation en milieu hydrothermal s'est avérée être un échec
- la méthode Pechini fonctionne mais nécessite l'utilisation d'une grande quantité de matière organique qui est brûlée lors de l'étape de calcination, ce qui est peu satisfaisant. De surcroît, de la matière carbonée reste piégée dans les pores du matériau et conduit à une poudre colorée à l'issue du traitement de réduction.
- la méthode par voie solide modifiée est longue et fastidieuse. Elle ne permet pas de se démarquer par rapport aux poudres commerciales ni de modifier la morphologie et le facteur de forme des particules.
- la méthode sol-gel n'a pas été présentée ici mais a été explorée dans le cadre d'un stage d'étudiant à l'ICCF. Les résultats de ce travail indiquent qu'il est possible de synthétiser la phase SAO par cette méthode mais essentiellement sous la forme hexagonale ($0 < R < 0.25$). Malheureusement, les propriétés optiques de ce polymorphe sont bien inférieures à celles de la phase monoclinique de même

composition chimique. A ce stade du développement des travaux de recherche, il n'a pas été jugé pertinent de retenir cette méthode dans le cadre de cette étude.

En conclusion, il a été décidé pour la suite de ce travail d'utiliser essentiellement un pigment $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ commercial. Cela a permis de disposer d'une grande quantité de matière pour laquelle les propriétés sont fiables et reproductibles. Ce point est essentiel dans la démarche de preuve de concept défendue dans cette étude.

III. CARACTERISATION DES CHARGES ET DE LA MATRICE

Cette partie est consacrée à la caractérisation des charges et de la matrice polymère qui ont été utilisées pour réaliser les revêtements de *down-shifting* pour cellule photovoltaïque organique à base de P3HT. Comme mentionné précédemment, les pigments inorganiques de type $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ retenus sont commercialisés par Honeywell sous l'acronyme SN-F5.

III.1. Charge commerciale SN-F5

III.1.1. Caractérisation morphologique

Une mesure par granulométrie laser a été effectuée sur la charge SN-F5. Le résultat est présenté à la Figure II.17. Il indique un diamètre médian d_{50} légèrement supérieur à 7 μm et un diamètre d_{95} proche de 30 μm . Ces valeurs sont relativement proches de celles annoncées par le fournisseur ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$ et $d_{95} = 11,5 \mu\text{m}$ [109]). La distribution de taille des particules est en revanche plus large que celle indiquée dans la fiche produit.

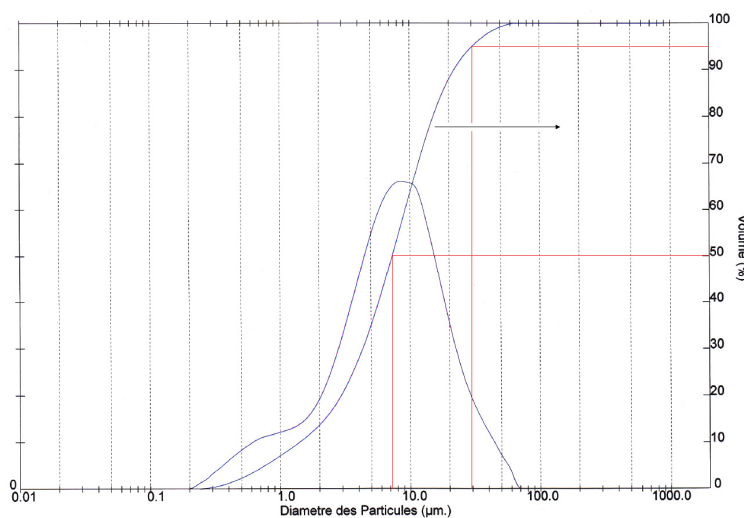


Figure II.17 : Mesure de granulométrie laser sur la poudre commerciale SN-F5

Ces résultats ont été confirmés par une observation au microscope électronique à balayage. Le cliché à faible grossissement présenté en Figure II.18a permet d'avoir une vue d'ensemble de la dispersion de taille des particules. A première vue, l'ensemble est assez homogène. On peut voir sur le cliché de la Figure II.18b que les particules possèdent des faciès de rupture et des arêtes franches typiques des céramiques synthétisées par voie solide puis broyées. La Figure II.18c montre des morphologies de particules assez variées.

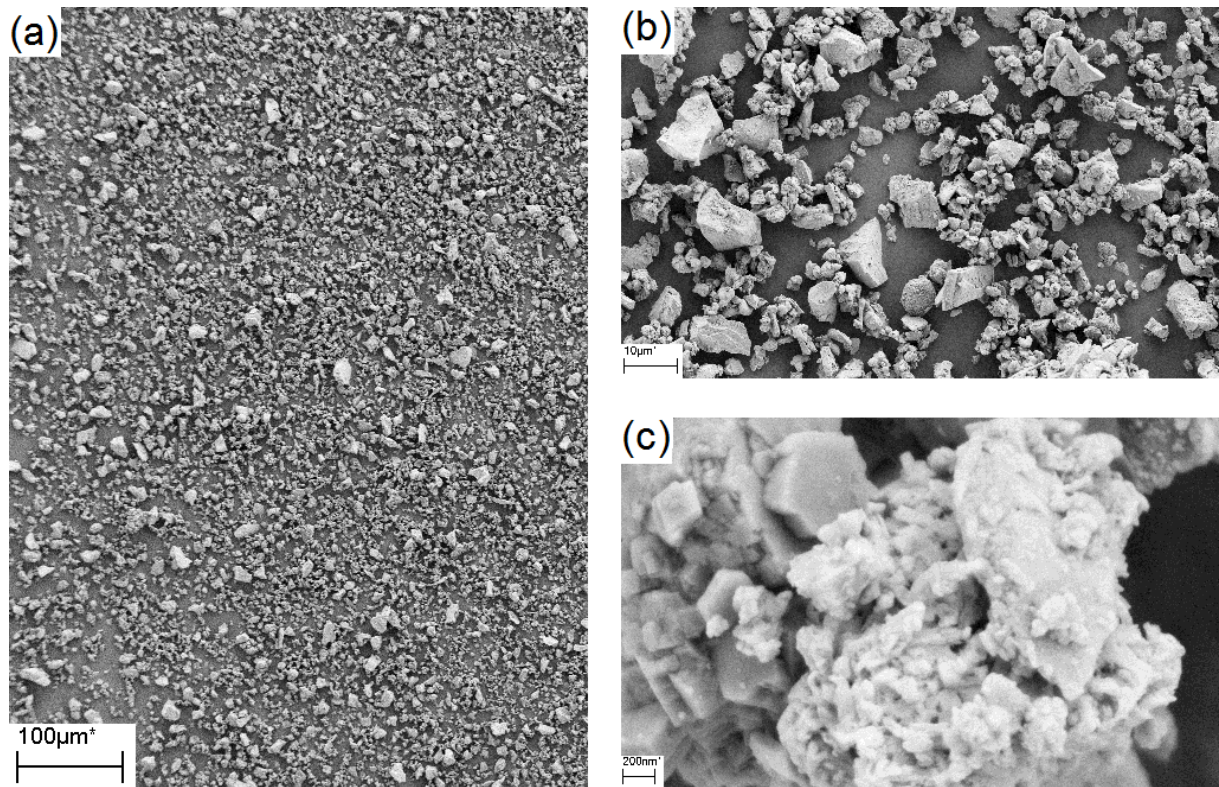


Figure II.18 : Clichés MEB de la charge commerciale SN-F5

III.1.2. Caractérisations cristallochimiques

Le diffractogramme de rayons X de la charge est présenté à la Figure II.19. Ce produit est majoritairement composé de la phase monoclinique de SrAl_2O_4 . On remarque également des pics de diffraction relatifs à la phase $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$. Cette phase cristalline co-dopé Eu^{2+} , Dy^{3+} possède également des propriétés de luminescence. Elle absorbe entre 300 et 450 nm et émet vers 490 nm. D'autres pics de moindre importance n'ont pas pu être attribués. Cette analyse confirme bien toute la difficulté d'obtenir une phase aluminate de haute pureté cristallochimique.

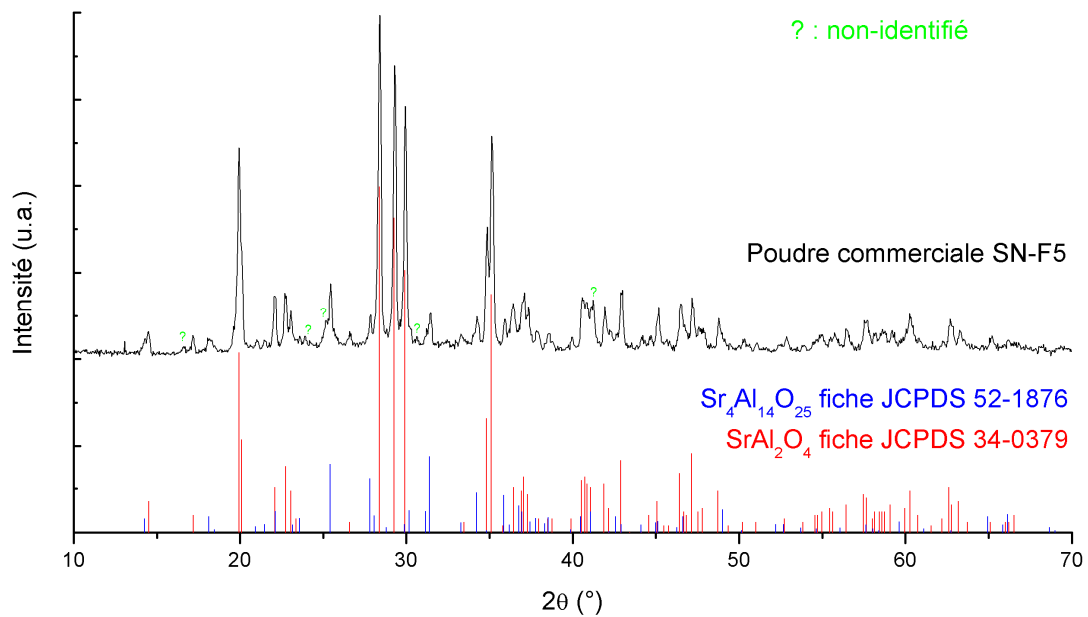


Figure II.19 : Diffractogramme de rayons X de la charge commerciale SN-F5

III.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du pigment SN-F5 ont été caractérisées. Un spectre de réflexion totale a permis de qualifier la zone d'absorption du luminophore. Le mode de mesure en réflexion totale sera décrit plus en détail par la suite (§III.2.1). Le spectre de réflexion totale de la Figure II.20 a été obtenu en mesurant l'ensemble de la lumière réfléchiée à la surface d'une grande quantité de poudre SN-F5 fortement compactée. On peut dans ce cas considérer que les photons qui ne sont pas réfléchis sont intégralement absorbés par la charge. On peut voir sur la Figure II.20 que le luminophore absorbe majoritairement aux longueurs d'onde inférieures à 450 nm.

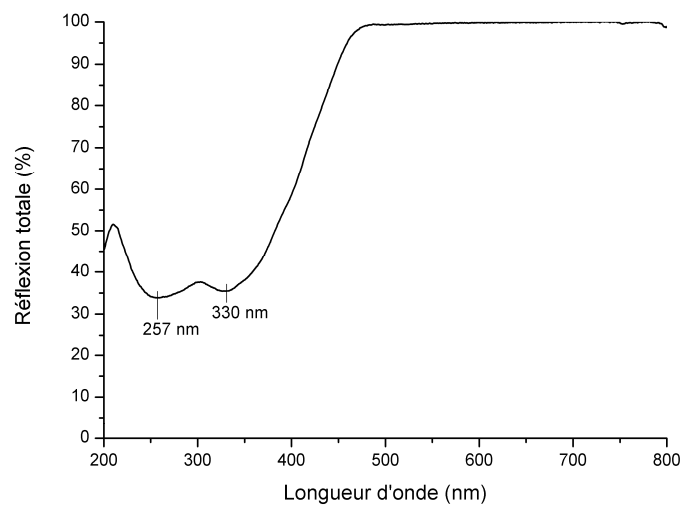


Figure II.20 : Spectre de réflexion totale de la poudre compacte SN-F5

Les propriétés de luminescence ont été également étudiées. A titre de comparaison, la Figure II.21 montre les spectres d'excitation et d'émission reportés dans la fiche produit de SN-F5.

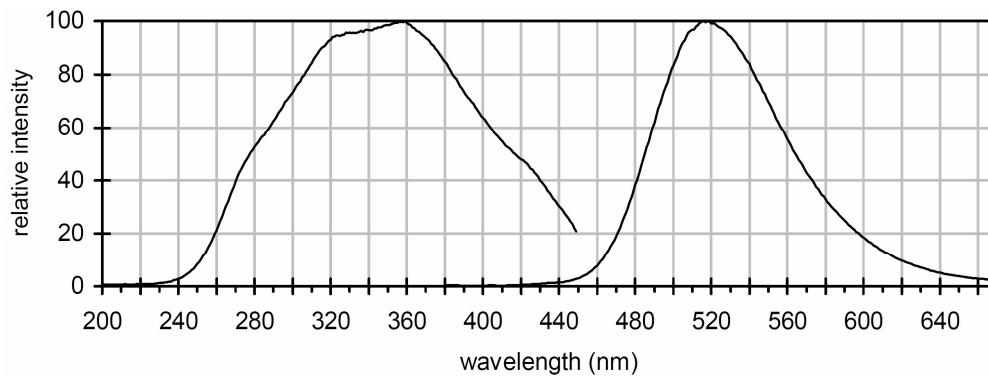


Figure II.21 : Spectres d'excitation (gauche) et d'émission (droite) issus de la fiche produit de SN-F5

Il convient de préciser ici que ce type de mesure est en fait particulièrement délicat dans le cas d'un pigment phosphorescent en raison des phénomènes de piégeages et de dépiégeages des charges propres à ce type de composé. La situation est présentée très schématiquement à la Figure II.22. L'établissement d'un régime stationnaire entre l'absorption (A), l'émission (B) et le stockage/destockage des charges dans les niveaux pièges (C) nécessite un certain temps, qu'il convient de respecter afin de faire une mesure spectroscopique représentative.

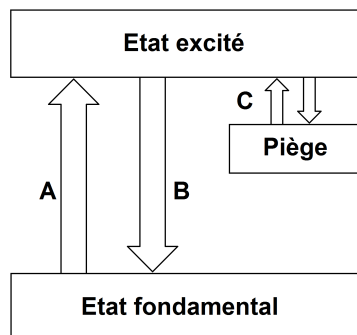


Figure II.22 : Représentation schématisée des mécanismes de piégeage/dépiégeage mis en jeu dans le phénomène de luminescence persistante

A ce titre, l'étude menée par D. Jia [110] montre bien à quel point les répartitions spectrales en excitation sont dépendantes des conditions opératoires (puissance d'excitation, vitesse de balayage du monochromateur, etc...) (Figure II.23).

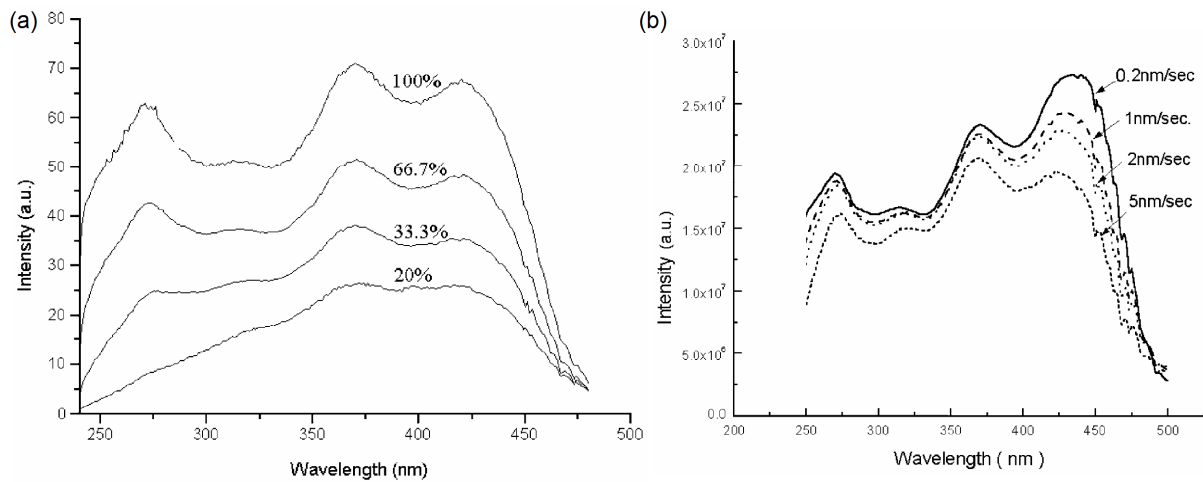


Figure II.23 : Spectres d'excitation obtenus pour $\text{SrAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ dans différentes conditions d'acquisition : variation de l'intensité d'excitation (a) ; variation de la vitesse de balayage (b)

On trouve ainsi dans la littérature une grande variété de spectres d'excitation pour le pigment $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, indépendamment de sa composition chimique.

Dans la présente étude, les spectres d'excitation et d'émission de l'échantillon SN-F5 ont été enregistrés à l'aide d'un dispositif permettant une mesure des rendements quantiques internes et externes, via une sphère intégrante et un système de calibration. L'intégralité du spectre d'émission est prise en compte. Les mesures ont été réalisées en fonction du temps jusqu'à l'établissement d'un régime stationnaire. Comme on peut le constater sur la Figure II.24a, environ 20 secondes ont été nécessaires pour atteindre un rendement quantique interne stabilisé.

Une seconde série de mesures a été réalisée à la suite d'une exposition de l'échantillon pendant 30 minutes sous 350 nm. Dans ces conditions, les mesures se sont avérées stables dans le temps (Figure II.24b). On peut noter sur ce graphe un coefficient d'absorption de l'ordre de 70 % à 350 nm et un rendement quantique interne de 30 %, soit un rendement quantique externe de 21 % à 350 nm.

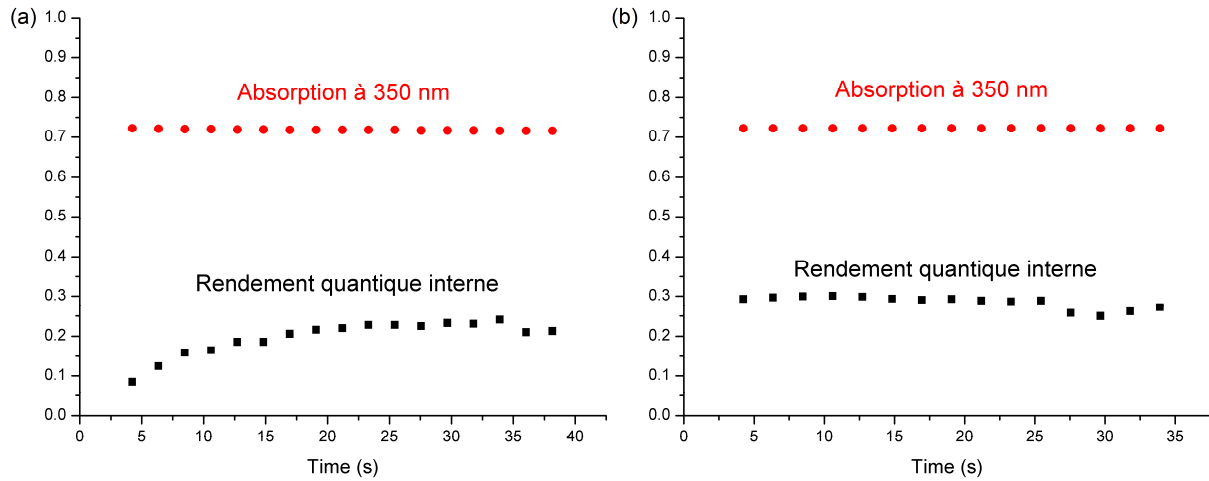


Figure II.24 : Evolution du rendement quantique interne de conversion de la charge commerciale SN-F5 mesuré en fonction du temps (a) et après 30 minutes d'irradiation sous 350 nm (b)

Le spectre d'excitation présenté à la Figure II.25a montre la variation du rendement quantique interne du pigment en fonction de la longueur d'onde d'excitation. L'émission intégrée correspondante est présentée à la Figure II.25b et est en tous points caractéristique de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Les transitions électroniques sont essentiellement dues aux ions Eu^{2+} . Ces transitions intervenant entre les configurations $4f^7$ et $4f^65d^1$ sont permises au sens de la règle de Laporte et sont considérablement plus intenses que celles associées aux transitions $4f^9 \rightarrow 4f^9$ des ions Dy^{3+} , même si ces ions sont deux fois plus nombreux dans le réseau aluminé. Le rendement interne maximal de ce système est de l'ordre de 35 % à 300 nm et diminue quasiment linéairement jusqu'à 500 nm. Le spectre de réflexion totale pour ce même pigment indique un coefficient de réflexion de l'ordre de 35 % dans l'intervalle 250 – 350 nm, soit une absorption de 65 %, en assez bon accord avec les données de la Figure II.23. Le produit des deux spectres permet d'obtenir la distribution spectrale en rendement quantique externe.

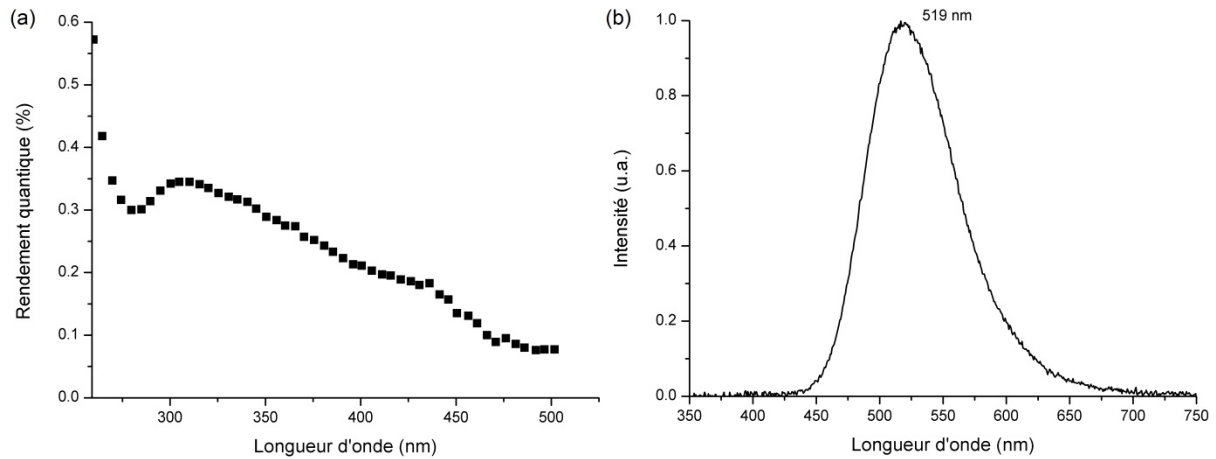


Figure II.25 : Spectre d'excitation en rendement quantique (a) et d'émission de SN-F5 pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm (b)

Ces mesures montrent un accord raisonnable avec les données fournisseur de la Figure II.21.

III.1.4. Spectroscopie infrarouge

Une pastille en KBr contenant 1 % en masse de SN-F5 a été analysée par spectroscopie infrarouge en transmission (Figure II.26).

Les bandes d'absorption caractéristiques de SrAl_2O_4 sont retrouvées [90,108]. Les diverses bandes d'absorption observées dans les gammes 3700-3100, 3000-2800 et 1500-1300 cm^{-1} suggèrent la présence d'eau (vraisemblablement adsorbée) et de matière organique dans cet échantillon commercial.

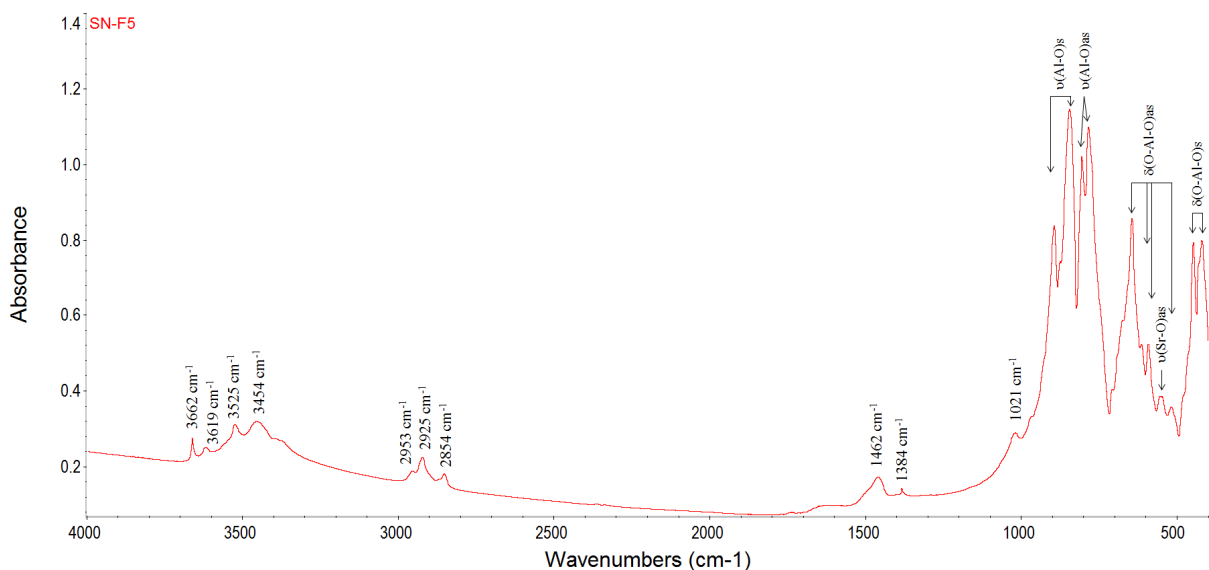


Figure II.26 : Spectre infrarouge de la poudre SN-F5 incluse dans une pastille de KBr

III.2. Polymère hôte : EVA

Le polymère utilisé pour la fabrication des films de composites luminescents est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant 18 % en masse d'acétate de vinyle (EVA). Le spectre d'absorption infrarouge de ce polymère est présenté à la Figure II.27.

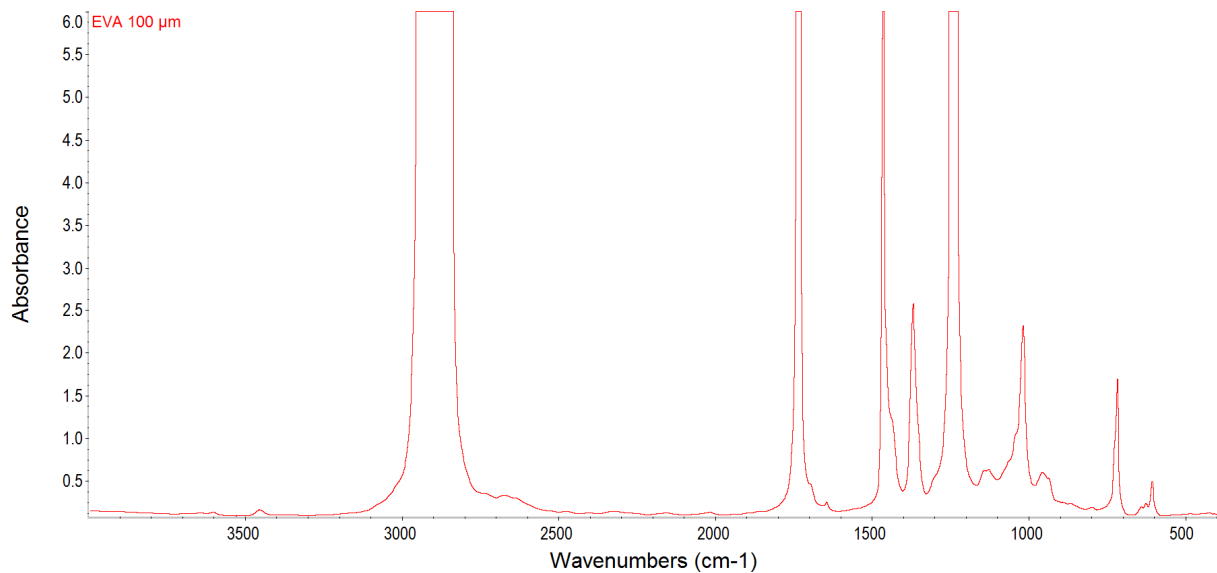


Figure II.27 : Spectre infrarouge d'un film d'EVA de 100 µm d'épaisseur

Les principales bandes d'absorption infrarouge de l'EVA ont été attribuées et sont répertoriées dans le Tableau II.4 [111].

Tableau II.4 : Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'EVA

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
~ 2900	$\nu(\text{CH}_2)$ & $\nu(\text{CH}_3)$
1740	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1465	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$
1370	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$
1245	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{s}}$
1025	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{as}}$
720	$\delta(\text{CH}_2)$ "rocking"

III.2.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des différents films élaborés par la suite ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible à l'aide d'un spectromètre muni d'une sphère d'intégration. Les principaux modes et paramètres d'acquisition de spectres utilisés sont présentés en détail en Annexe A et de manière plus succincte ici même :

- Le mode de mesure en réflexion totale est schématisé sur la Figure II.28a. Cette méthode permet de quantifier l'ensemble du rayonnement réfléchi par l'échantillon quelle que soit la direction de réflexion.
- Le mode de mesure en transmission est schématisé sur la Figure II.28b. Cette méthode permet quant à elle de quantifier l'ensemble du rayonnement traversant l'échantillon analysé, quelle que soit sa direction de propagation.

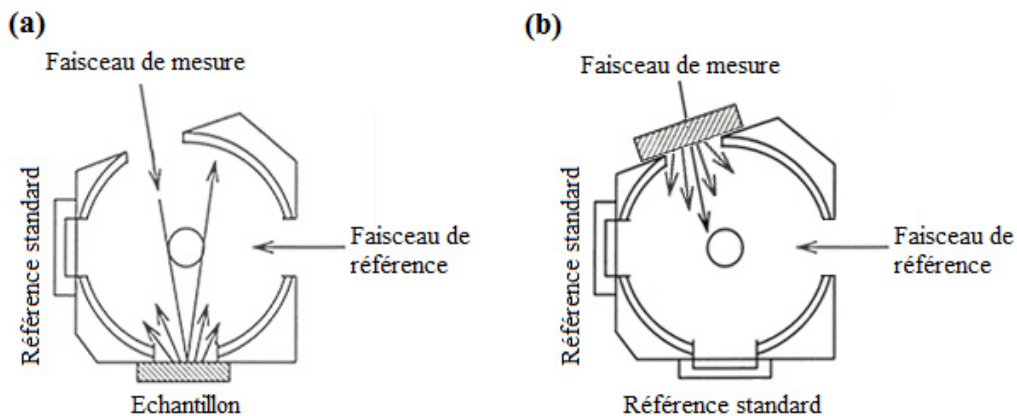


Figure II.28 : Représentation schématique des modes d'acquisition en spectrométrie UV-visible : Mesure en réflexion totale (a), mesure de transmission totale (b)

Ces deux méthodes sont complémentaires et permettent dans de nombreux cas de calculer la quantité de lumière absorbée par un échantillon à l'aide de l'équation II.1 :

$$I_{\text{transmission totale}} + I_{\text{réflexion totale}} + I_{\text{absorption}} = 1 \quad \text{Equation II.1}$$

Avec : I_x définissant le rapport de l'intensité transmise, réfléchie ou absorbée sur l'intensité incidente.

Les propriétés optiques du polymère seul ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible en modes transmission et réflexion totale sur un film de 100 μm obtenu par compression des granules commerciales à 140 °C (Figure II.29). On peut voir sur le spectre d'absorption calculé que l'EVA ne possède aucune bande d'absorption dans le domaine UV-visible solaire ($\lambda > 300 \text{ nm}$). On notera toutefois une bande d'absorption centrée sur 280 nm. Cette bande est attribuée à un antioxydant dit « de mise en œuvre » introduit par le fabricant pour éviter la dégradation de l'EVA lors de sa mise en forme.

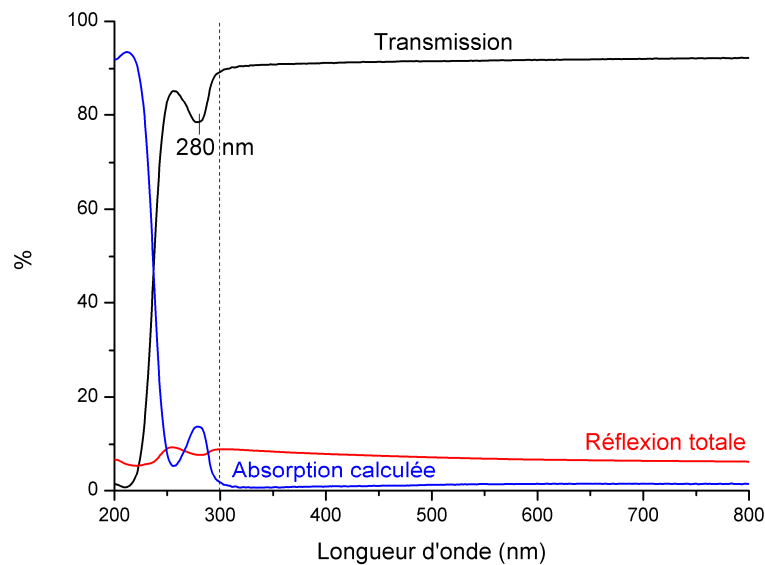


Figure II.29 : Spectre UV-visible de transmission, de réflexion et d'absorption calculée pour un film d'EVA de 100 μm d'épaisseur

IV. ELABORATION DES COMPOSITES

IV.1. Purification de l'EVA

Comme indiqué précédemment, la présence d'antioxydant dans le polymère commercial a été observée par spectroscopie UV-visible. La purification de l'EVA est alors effectuée par traitement au méthanol dans un Soxhlet. Ce traitement de purification s'est poursuivi durant trois jours, délai nécessaire à la disparition quasi-totale de la bande d'absorption de l'antioxydant à 280 nm, comme représenté en Figure II.30.

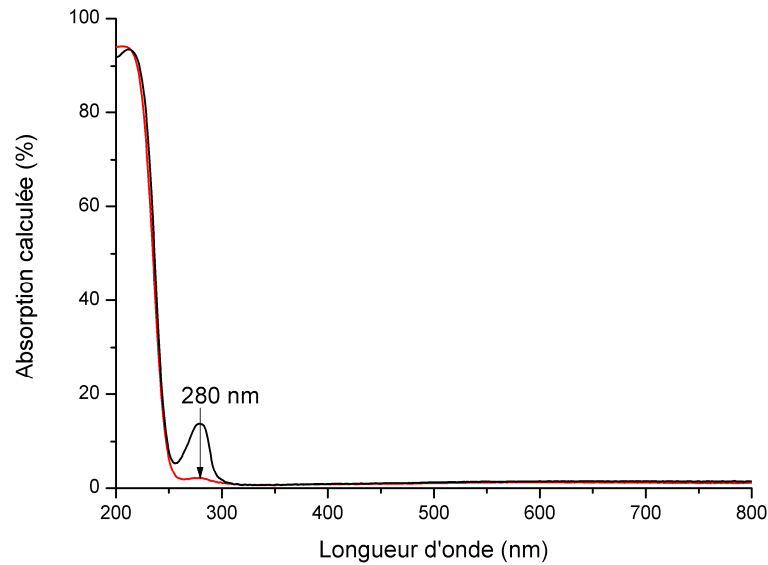


Figure II.30 : Spectre d'absorption calculé d'un film d'EVA de 100 µm avant (noir) et après (rouge) purification au Soxhlet

Cette étape de purification du polymère hôte n'a pas été mise en œuvre de manière systématique, mais seulement pour observer l'influence de l'antioxydant sur la dégradation du polymère et des composites. L'utilisation de ce procédé sera clairement précisée le cas échéant.

IV.2. Elaboration par dispersion – enduction

IV.2.1. Principe

La dispersion-enduction est une méthode bien adaptée à la fabrication de films d'épaisseurs répétables et/ou lorsque la quantité de produit à disposition est faible. Ce processus est représenté par la Figure II.31 et décrit ci-après :

La première étape consiste à disperser les charges dans une solution contenant le polymère dissous. La solution est déposée à l'aide d'un *bar coat* (Erichsen Coatmaster 809 MC) sur une toile teflonnée (ou un autre substrat). Une fois le solvant complètement évaporé on obtient un film libre.

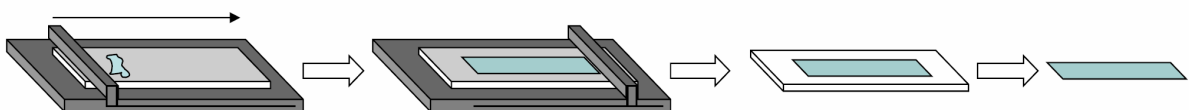


Figure II.31 : Obtention d'un film libre par enduction

Cette méthode a principalement été utilisée pour l'obtention de film composite d'EVA contenant des charges synthétiques de SrAl_2O_4 . Des essais préalables ont également été effectués avec le pigment SN-F5 pour des composites chargés jusqu'à 30 % en masse.

IV.2.2. Protocoles de fabrication

L'EVA est dissous dans du toluène chaud (70 °C), en présence des charges, dans un flacon fermé. La solution est composée à 15 % en masse de composite (polymère + charges). La solubilisation de l'EVA et la dispersion des charges sont effectuées dans un bain à ultrasons à 70 °C pendant 30 minutes. Au bout de 20 minutes la solution est régulièrement agitée pour éviter la sédimentation des charges au fond du flacon.

La solution est déposée à l'aide du *bar coat* sur une toile teflonnée à température ambiante. La règle du *bar coat* permet d'ajuster l'épaisseur de solution déposée à 465 μm , dans le but d'obtenir un film libre de 50 μm d'épaisseur (vitesse d'avance de la règle : 25 cm min^{-1}).

Le film obtenu dans ces conditions possède une surface supérieure très lisse alors que la surface inférieure est plus rugueuse. Cela est dû à la sédimentation des charges lors du séchage du film. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures qualitatives en spectroscopie infrarouge en mode ATR à l'aide d'un cristal diamant (Figure II.32a), cette mesure ne prenant en compte que les premiers microns dans l'épaisseur du film analysé. On peut alors voir une différence marquée dans le domaine d'absorption de la charge inorganique aux nombres d'ondes inférieurs à 1000 cm^{-1} . Ce résultat confirme qu'une grande quantité de charge est regroupée préférentiellement dans les couches situées sur la face inférieure du film.

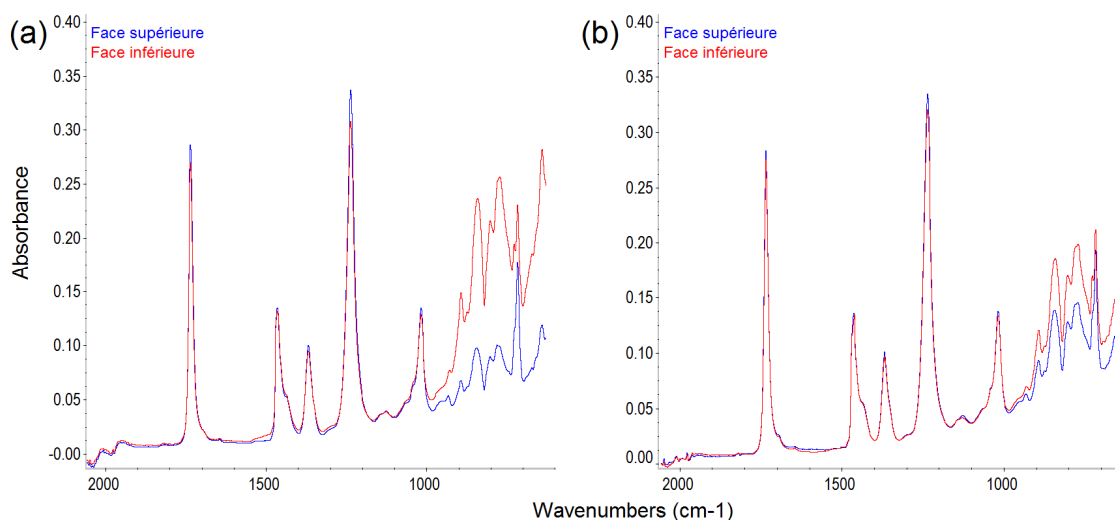


Figure II.32 : Spectres infrarouges ATR des deux faces d'un film obtenu par dispersion-extrusion avant (a) et après (b) optimisation du processus

Ce phénomène de sédimentation est principalement lié à la viscosité du milieu et au temps, aussi avons nous décidé d'augmenter la viscosité de la solution à déposer et de réduire autant que possible le temps de séchage. Les nouvelles conditions de dispersion-enduction adoptées sont les suivantes : dissolution de l'EVA dans du toluène à 70 °C en présence des charges inorganiques dans un flacon refermable (solution à 28 % en masse de composite) et dispersion des particules dans un bain à ultrasons à 70 °C pendant 30 minutes. La solution est régulièrement agitée pour éviter la sédimentation des charges au fond du flacon. La solution est déposée sur une toile téflonnée chauffée à 65 °C, la règle du *bar coat* est ajustée à 330 μm (vitesse d'avance de la règle : 25 cm min^{-1}). De cette manière le solvant s'évapore rapidement un film plus homogène peut alors être formé.

Cette amélioration de l'homogénéité est confirmée par spectroscopie infrarouge en mode ATR (Figure II.32b) : on peut en effet observer une augmentation conséquente de la concentration en charge inorganique sur la face supérieure et une diminution de la concentration sur la face inférieure. Cela montre bien que le film obtenu est plus homogène que le film précédent.

IV.3. Elaboration par extrusion – compression

IV.3.1. Principe

La dispersion de charges dans un polymère est traditionnellement (et industriellement) faite par extrusion. Cette technique thermomécanique permet en général une bonne dispersion des charges dans un polymère à l'état fondu du fait des forces de cisaillement mises en jeu. Les films composites ont été réalisés en deux étapes : une première étape d'homogénéisation par extrusion des charges et du polymère à l'aide d'une mini-extrudeuse bi-vis (HAAKE Minilab, Thermo Scientific), puis une étape de mise en forme à l'aide d'une presse chauffante et d'un système de calibration de l'épaisseur (*Constant thickness film maker kit*, SPECAC).

IV.3.2. Protocole de fabrication

L'extrusion peut difficilement être mise en œuvre pour de très petites quantités de matière et l'appareillage utilisé nous impose un volume de 7 cm^3 . Cette méthode n'a donc été utilisée que pour la fabrication de composite avec la charge commerciale SN-F5.

Dans un premier temps un film composite est réalisé par dispersion-enduction (temps de dispersion limité à 5 minutes). Cela permet une dispersion grossière des charges dans le

polymère et permet d'éviter les pertes de matière inorganique dans le système d'extrusion. Le film composite obtenu sert de matière première et est introduit dans la mini-extrudeuse. La température de travail est de 140 °C et la vitesse de rotation des vis est fixée à 50 tr min⁻¹ pendant toute l'opération d'introduction de la matière première dans l'extrudeuse. Le cycle d'homogénéisation commence lorsque toute la matière est introduite. La vitesse de rotation des vis est alors augmentée à 100 tr min⁻¹. L'homogénéisation est obtenue par l'action des vis sans fin qui soumettent le mélange, polymère + charge à un fort cisaillement. Un circuit fermé permet de ramener la matière à la base des vis sans fin pour qu'elle subisse une nouvelle fois l'étape d'extrusion (Figure II.33 en rouge). Après 10 minutes de ce traitement, la moitié de la matière initialement introduite est extraite de l'appareil par action pneumatique (Figure II.33 en vert).

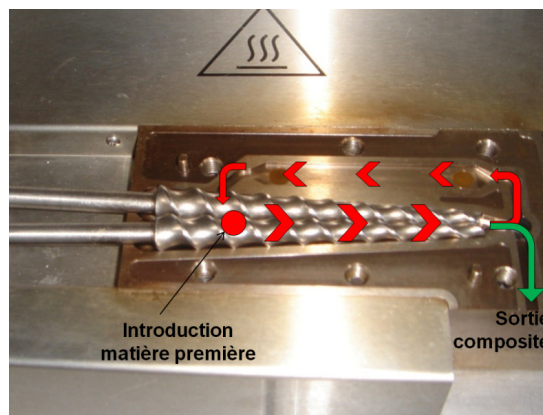


Figure II.33 : Système d'homogénéisation de la mini-extrudeuse

Des films de 90 à 100 µm d'épaisseur peuvent ensuite être obtenus par compression du composite à 140 °C à l'aide du système de calibration d'épaisseur.

Des mesures par spectroscopie infrarouge ATR des deux faces indiquent que les films sont homogènes dans l'épaisseur (Figure II.34).

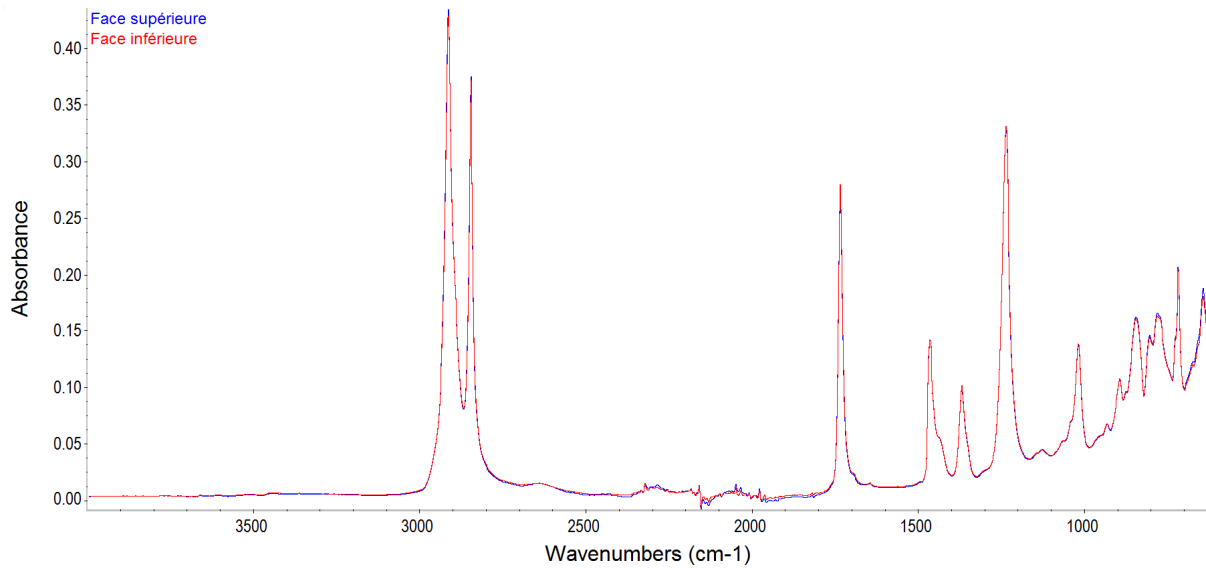


Figure II.34 : Spectres infrarouges ATR d'un film composite de 100 µm obtenu par extrusion-compression

IV.4. Elaboration par dispersion-enduction-compression

Une méthode a été mise au point pour l'élaboration de films composites incorporant des charges de synthèse dont la quantité est réduite. Comme indiqué précédemment, l'utilisation de la mini-extrudeuse n'est pas adaptée en raison des volumes nécessaires et la méthode de dispersion-enduction n'est pas entièrement satisfaisante du fait de l'inhomogénéité dans l'épaisseur des films obtenus. Le principe de cette nouvelle méthode est décrit ci-dessous.

IV.4.1. Principe

Il consiste donc à faire un film mince (~ 30 µm) par dispersion-enduction puis à enrouler ce film sur lui-même et compresser le « rouleau » obtenu sous la presse hydraulique à 140 °C, comme illustré en Figure II.35.

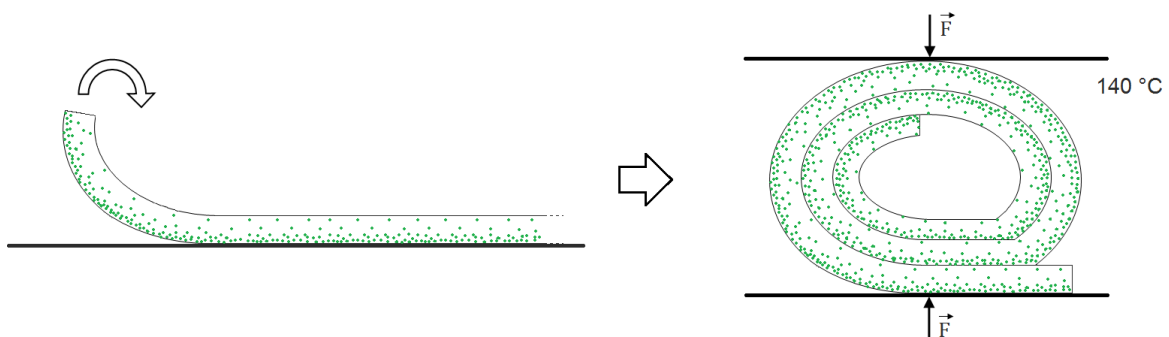


Figure II.35 : Illustration de l'homogénéisation d'un film obtenu par dispersion-enduction

IV.4.2. Protocole de fabrication

Un film mince est réalisé en suivant le protocole de dispersion-enduction précédemment décrit : - solution à 28 % en masse

- 30 minutes dans un bain ultrasons à 70 °C

- dépôt sur toile teflonnée au *bar coat* à 65 °C

La règle du *bar coat* est réglée ici sur 280 µm afin de diminuer l'épaisseur du film. Une fois le solvant évaporé, le film est enroulé sur lui-même et le rouleau ainsi obtenu est pressé à 140 °C entre deux toiles teflonnées sous 200 bars de pression. Le processus de compression est répété 3 fois.

Les films obtenus par cette méthode semblent aussi homogènes que ceux fabriqués par extrusion-compression. Ceci a été confirmé par des mesures de spectroscopie infrarouge ATR, qui n'ont pas montré de différence spectrales entre les deux faces des films.

Cette technique a été appliquée aux échantillons contenant les charges synthétiques de SrAl_2O_4 non-dopées (voie Pechini et voie solide modifiée) et aux échantillons de référence auquel ils ont été comparés.

V. CARACTERISATION DES COMPOSITES

Dans cette partie seront décrits principalement les échantillons obtenus par extrusion-compression, donc élaborés à partir de la charge commerciale SN-F5. Les échantillons obtenus par enduction serviront d'éléments de comparaison.

V.1. Aspect général

Les films obtenus par extrusion-compression et par dispersion-enduction ont des aspects similaires à quelques détails près. Tout d'abord les charges semblent bien dispersées dans la matrice polymère, aucun agrégat n'étant observable pour les deux méthodes d'élaboration. Cependant, les états de surface des échantillons diffèrent en fonction de la méthode utilisée. Dans le cas de l'extrusion-compression on distingue le relief du tissage de la toile teflonnée utilisée de part et d'autre du film, alors que nous n'observons pas ce genre de motif pour les échantillons obtenus par dispersion-enduction.

Comme la montre la photographie de la Figure II.36a, les films obtenus présentent une légère couleur verte sous lumière visible. Cette couleur est due à la phosphorescence du pigment. Le film composite posé sur une feuille de papier semble très transparent (Figure II.36a). La différence est flagrante lorsque ce même film est éloigné de 1 mm de la surface réfléchissante de la feuille de papier (Figure II.36b). Cette caractéristique jouera un rôle important dans la suite de ce travail. Sous illumination UV (365 nm), le film possède des propriétés de luminescence identiques à celles de la poudre commerciale SN-F5 (Figure II.36c).

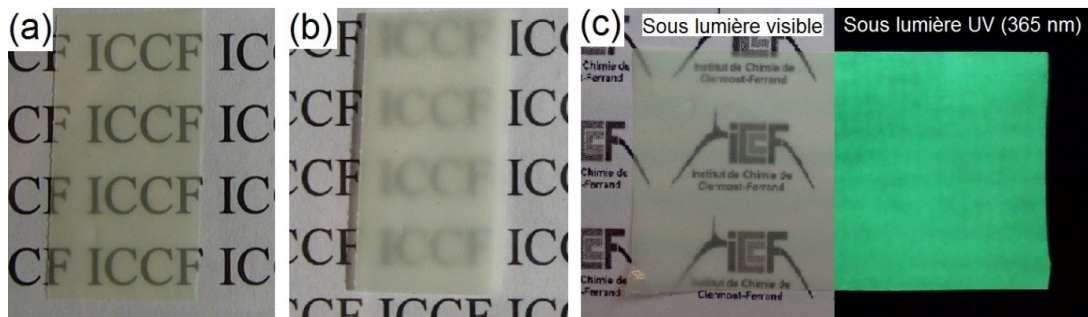


Figure II.36 : Photographies de films composites de 100 μm d'épaisseur, chargés à 30 % de SN-F5, obtenus par extrusion-compression, au contact (a) ou à 1 mm (b) d'une feuille de papier et sous irradiation à 365 nm (c)

V.2. Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage présentés en Figure II.37a et b montrent les différents états de surface obtenus pour les films selon leurs méthodes d'élaboration. On constate en particulier que la rugosité de surface est assez importante pour l'échantillon réalisé par extrusion-compression alors qu'elle est quasiment inexistante pour l'échantillon préparé par dispersion-enduction. Cela est vraisemblablement dû au contact avec la toile teflonnée, qui elle-même possède une certaine rugosité de surface.

Peu de particules sont observables à la surface des films. Notons toutefois qu'une augmentation de la tension d'accélération des électrons de 3 à 10 kV (Figure II.37c et Figure II.37d) permet de visualiser les particules se trouvant sous la surface du film. On observe alors une plus grande concentration de particules de sub-surface dans le cas de l'échantillon élaboré par extrusion-compression que dans celui préparé par dispersion-enduction. Cette observation confirme bien les mesures de spectroscopie infrarouge menées en mode ATR.

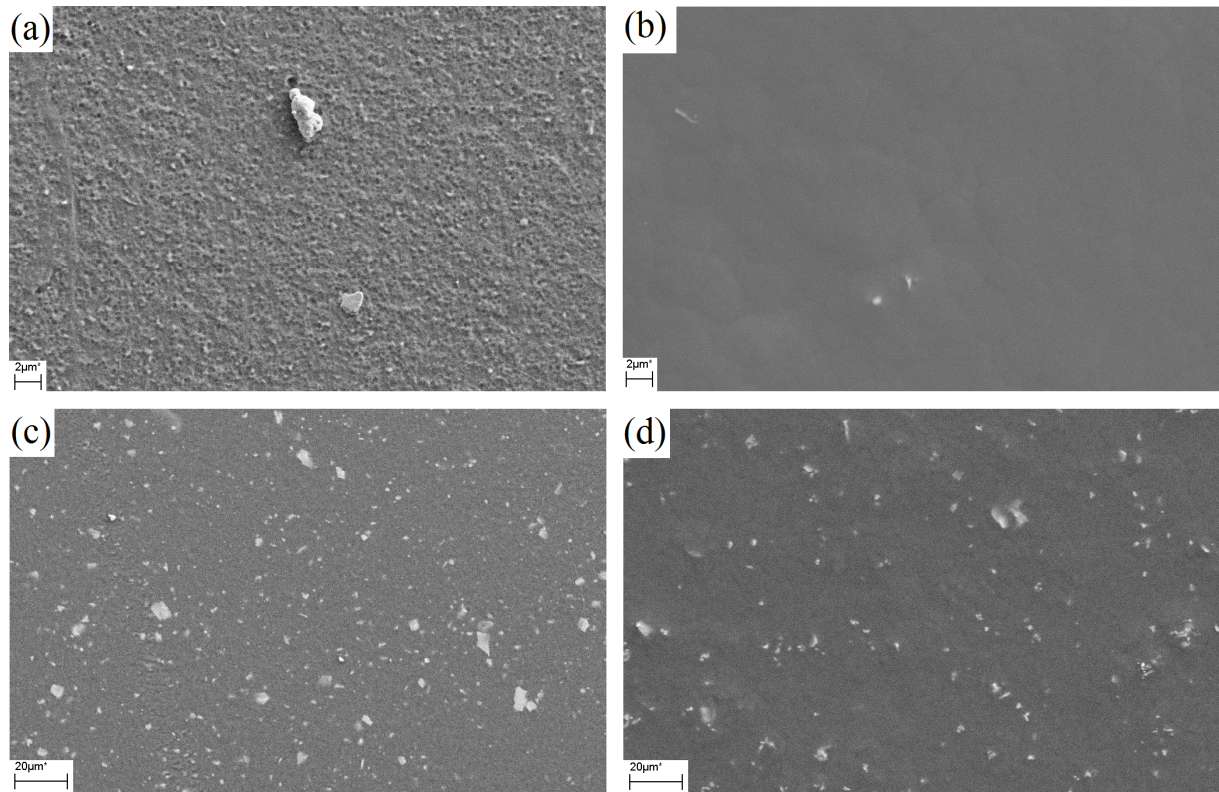


Figure II.37 : Cliché MEB de film composite élaboré par extrusion / compression (a, c) et par enduction (b, d) pour une tension d'accélération des électrons de 3 kV (a, b) ou de 10 kV (c, d)

V.3. Spectroscopie infrarouge

Les films obtenus par extrusion-compression ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge en mode transmission (Figure II.38). Les bandes d'absorption relatives à l'EVA d'une part et à la charge SN-F5 d'autre part sont observées, sans aucune modification des fréquences associées aux modes de vibration de chaque espèce. Dans les limites de précision de la technique, ce résultat indique qu'il n'y a pas ou peu d'interactions chimiques entre le polymère et les charges introduites.

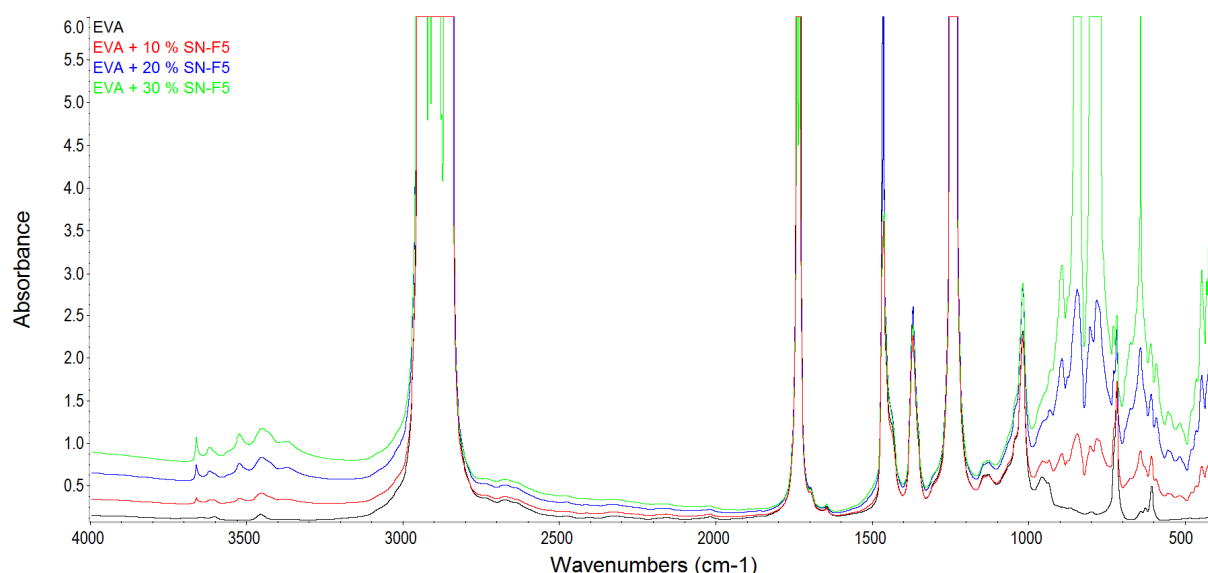


Figure II.38 : Spectre infrarouge en transmission d'un film composite de 100 µm d'épaisseur

On note une nette remontée de la ligne de base aux grands nombres d'ondes (3700-4000 cm^{-1}), celle-ci étant d'autant plus marquée que le taux de charge du film est important. Puisqu'aucun des constituants du composite n'absorbe dans ce domaine spectral, nous attribuons ce phénomène à la diffusion de la lumière par les particules inorganiques présentes dans le composite. Ces aspects seront examinés en détail au chapitre IV.

V.4. Spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmission et de réflexion totale présentés en Figure II.39 ont été mesurés pour des films d'épaisseur 90 à 110 µm, chargés de 0 à 30 % en masse en pigment SN-F5 et élaborés par extrusion-compression. Le film d'EVA non chargé possède un spectre de réflexion dépendant peu de la longueur d'onde dans tout le domaine visible. L'écart aux 100 % de réflexion s'explique principalement par l'état de surface (rugosité) du film polymérique et par la différence d'indice de réfraction entre le matériau et l'air.

Lors de l'ajout des charges, c'est au phénomène de diffusion de la lumière, provoqué par la présence des particules micrométriques dans la matrice d'EVA, qu'est due l'augmentation du coefficient de réflexion dans le domaine visible. Cette augmentation est clairement corrélée au taux de charge (Figure II.39a). Ces phénomènes de diffusion de lumière par des particules seront décrits plus complètement dans le chapitre IV. Ces résultats sont confirmés par les spectres de transmission (Figure II.39b). Dans le domaine UV on peut voir que la réflexion évolue peu avec le taux de charge alors que la transmission diminue fortement. Cela rend

compte essentiellement de l'absorption de la lumière UV par les charges. Cette absorption est due aux ions Eu^{2+} .

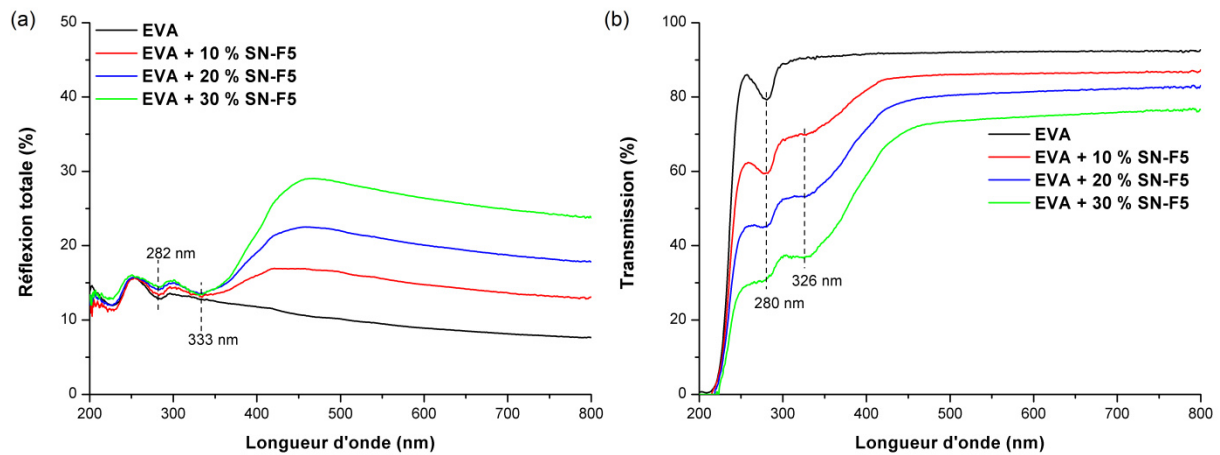


Figure II.39 : Spectres UV-visible de réflexion totale (a) et de transmission (b) de films composites d'épaisseurs 90 - 110 μm

Un calcul simplifié du spectre d'absorption sur la base de l'équation II.1 (c'est-à-dire en ne tenant pas compte de la perturbation induite par l'émission du pigment) est présenté à la Figure II.40. En dépit de cette approximation, il est intéressant de retrouver par cette méthode les signaux d'absorption caractéristiques de la charge SN-F5 (voir Figure II.20), auxquels s'ajoute le signal d'absorption de l'antioxydant à 281 nm.

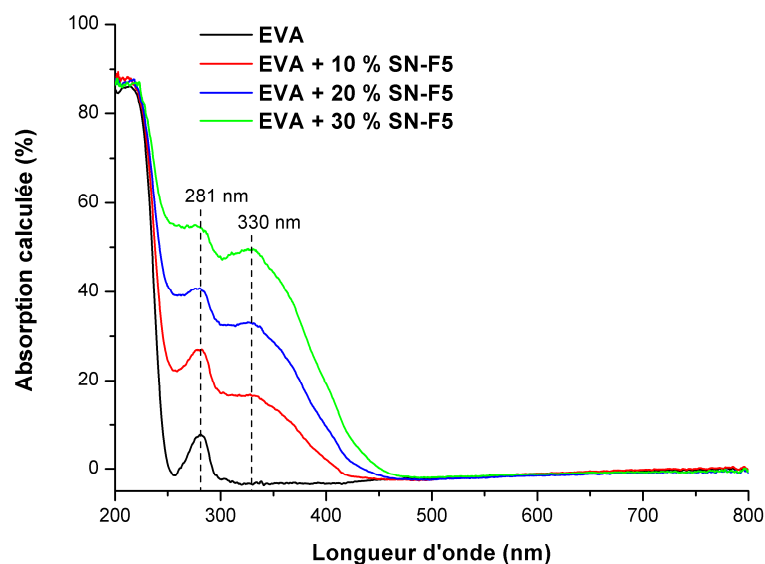


Figure II.40 : Spectre d'absorption UV-visible calculé sur la base des spectres de réflexion totale et de transmission et de l'équation II.1

VI. CONCLUSION

Ce second chapitre a été consacré à l'étude de l'aluminate de strontium $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ qui est un luminophore bien connu pour ses propriétés de luminescence et en particulier pour la persistance de cette dernière pouvant durer plusieurs heures. Trois méthodes de synthèse, de ce pigment ont été testées avec pour objectif de modifier les tailles et facteurs de forme des grains: la co-précipitation en milieu hydrothermal, la méthode Pechini et la voie solide modifiée. Les deux premières méthodes, pourtant prometteuses, ce sont avérées délicates à maîtriser.

- La méthode par co-précipitation en milieu hydrothermal fut un échec, avec l'obtention très aléatoire de la phase SrAl_2O_4 et la formation quasi-systématique de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. L'obtention de particules aux motifs aciculaires a bien été observée mais le traitement thermique nécessaire à leur cristallisation n'a pas permis leur conservation dans un état de dispersion convenable.
- La méthode Pechini permet quant à elle l'obtention de la phase cristalline SrAl_2O_4 de façon répétable. Toutefois cette méthode nécessite l'utilisation d'une grande quantité de matière organique qui est détruite lors de l'étape de calcination. Cette matière organique est difficilement extraite du matériau final, et le peu de matière organique restante conduit à une coloration grise du produit lors du traitement de réduction des ions Eu^{3+} en Eu^{2+} . Les performances en termes de photoluminescence s'en sont trouvées très affectées.
- La méthode par voie solide modifiée ne permet pas d'obtenir un produit véritablement différent des produits commerciaux.
- La méthode sol-gel n'a pas été décrite dans ce travail mais semble une méthode de synthèse prometteuse pour la réduction de la température nécessaire à l'obtention de SrAl_2O_4 et la formation d'un produit essentiellement constitué de la forme hexagonale de SrAl_2O_4 .

Aucune des méthodes de synthèses étudiées ne nous ayant données entière satisfaction, et afin d'avoir une grande quantité de produit possédant des propriétés fiables et reproductibles, nous avons utilisé un pigment luminescent commercial issu de chez Honeywell et portant l'acronyme SN-F5.

Ce pigment commercial a donc été caractérisé avant d'être employé pour l'élaboration de revêtement de *down-shifting*. Les particules micrométriques composant SN-F5 présentent des morphologies assez variées, typiques d'une méthode de synthèse par céramisation. Ce produit commercial s'avère être majoritairement composé de SrAl_2O_4 mais possède également d'autres phase d'aluminate de strontium de stoechiométrie variable ainsi que des phases non-identifiées. Cet état de fait nous a montré une fois encore à quel point l'obtention de SrAl_2O_4 peut s'avérer délicate. Les propriétés optiques de SN-F5 ont été caractérisées :

- Le luminophore absorbe le rayonnement incident aux longueurs d'onde inférieures à 450 nm avec un maximum à 330 nm.
- Son rendement de conversion interne est proche de 35 %
- Son émission de luminescence est centrée sur 520 nm.

En dépit d'un rendement de conversion assez modeste, ces propriétés nous confortent quant à la bonne correspondance de cette charge avec le P3HT pour une application de revêtement de *down-shifting*.

Le polymère utilisé pour l'élaboration des films composites de *down-shifting* est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, l'EVA, possédant 18 % en masse d'acétate de vinyle. L'EVA a été caractérisé par spectroscopie UV-visible et la présence d'un antioxydant de mise en œuvre a été détectée.

Des matériaux composites ont été élaborés par trois méthodes : la dispersion-enduction, l'extrusion-compression et la dispersion-enduction-compression :

- La dispersion-enduction permet l'obtention d'un film composite d'épaisseur contrôlé, de manière répétable et lorsque la quantité de matière à disposition est faible. L'inhomogénéité observée dans l'épaisseur des films, liée à la sédimentation des charges de grandes tailles lors du séchage reste toutefois un facteur limitant pour l'utilisation de cette technique avec des particules micrométriques.
- L'extrusion-compression est une méthode bien adaptée à la dispersion de charges dans un polymère. Cette méthode nécessite néanmoins une quantité importante de matière première et n'a été utilisée qu'avec les charges commerciales SN-F5 dans le cadre de cette étude.
- La dernière méthode utilisée s'intitule dispersion-enduction-extrusion. Cette méthode permet d'obtenir des composites contenant des particules bien dispersées à partir de

peu de matière première. Cette méthode a principalement été appliquée pour l'obtention de film composite avec des charges synthétiques non-dopées obtenues à partir de la voie solide modifiée et la méthode Pechini.

Les propriétés des composites luminescents à base d'EVA et des charges SN-F5 élaborés par extrusion-compression (et dispersion-enduction à titre de comparaison) ont été caractérisées :

- Les films obtenus possèdent des propriétés de luminescence et de phosphorescence similaires à celles de la charge luminescente SN-F5 qu'ils contiennent. Ces films semblent être particulièrement diffusants aux taux de charge les plus élevés.
- Les films obtenus par extrusion-compression présentent une rugosité de surface importante qui est associée au contact avec la toile teflonnée. Cette rugosité n'est pas observée sur les films obtenus par dispersion-enduction.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge n'a pas révélé la présence d'interaction chimique entre la charge et le polymère. La présence des charges modifie toutefois l'allure de la ligne de base des spectres, notamment aux grands nombres d'onde, illustrant les propriétés diffusantes des particules.
- L'analyse par spectroscopie UV-visible a permis de mettre en avant une fois de plus le caractère diffusant des charges luminescentes. Dans le domaine du visible, une partie de la lumière est rétrodiffusée par les charges alors que dans le domaine UV ces dernières absorbent le rayonnement. Ce résultat est confirmé par la mesure des spectres en transmission, qui permettent, par le calcul, de retrouver de manière très qualitative le spectre d'absorption des charges dans les films composites.

CHAPITRE III :

Comportement photochimique des composites

Le polymère que nous avons choisi pour l'élaboration des composites luminescents destinés à former la couche d'encapsulation est un copolymère EVA d'éthylène et d'acétate de vinyle à 18 % en masse d'acétate de vinyle. C'est cette couche d'encapsulation qui sera directement exposée aux contraintes de l'environnement d'usage de la cellule, en particulier la lumière et le dioxygène. Il est donc impératif de caractériser l'évolution des composites dans les conditions du photovieillissement oxydant. En premier lieu, il faut s'intéresser au comportement de l'EVA non chargé, et dans un deuxième temps au comportement de l'EVA incorporant des charges commerciales, ou des charges dont l'élaboration a été décrite au chapitre II.

Le chapitre III traite ainsi du comportement photochimique de l'EVA et des nanocomposites EVA / SN-F5 et EVA / charges synthétiques. L'étude a porté sur les mécanismes réactionnels mis en jeu et sur l'influence des charges sur les cinétiques. Compte tenu des propriétés d'absorption des charges, nous avons également examiné avec attention l'influence des longueurs d'onde d'irradiation sur les mécanismes et les cinétiques, en étudiant en particulier le comportement de l'EVA et de l'EVA chargé, sous irradiation à longueurs d'onde plus grandes que l'UV solaire.

L'essentiel de l'étude a été mené sur la base d'analyses spectrométriques en infrarouge et UV-visible

I. DEGRADATION PHOTOCHEMIE DE L'EVA

I.1. Généralités sur l'EVA

L'EVA est un polymère largement utilisé, du fait notamment de ses propriétés de transparence, de flexibilité, d'élasticité, de résistance aux chocs et d'adhésion. La modulation du taux d'acétate de vinyle dans ce copolymère permet d'adapter ses propriétés et ainsi d'obtenir le polymère possédant les caractéristiques recherchées pour une application visée.

La synthèse de l'EVA met en jeu une réaction radicalaire sous forte pression et à haute température. La réactivité des monomères d'éthylène et d'acétate de vinyle est identique et la synthèse conduit à un copolymère statistique. Quand le taux d'acétate de vinyle augmente, la cristallinité diminue, ce qui concourt à augmenter la flexibilité et l'élasticité du polymère.

L'EVA est utilisé entre autres dans les domaines de l'emballage alimentaire, du médical, de l'automobile, du BTP et également pour l'encapsulation des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin. Cette dernière application est l'une des raisons qui nous a motivés pour choisir ce polymère pour cette étude. Les bonnes propriétés d'adhésion et de transparence de ce polymère en font également un bon candidat en tant que substrat souple pour cellule photovoltaïque organique encapsulée.

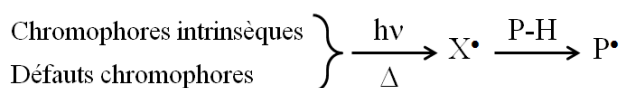
I.2. Vieillessement photochimique de l'EVA à $\lambda > 295$ nm

I.2.1. Mécanisme général de photo-oxydation

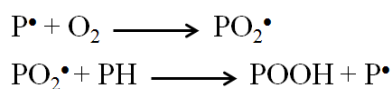
La photo-oxydation d'un matériau polymère résulte de l'action combinée de l'oxygène et de la lumière (essentiellement l'UV solaire entre 295 nm et 400 nm). L'EVA ne possédant pas de groupement à propriétés chromophore dans le domaine UV du rayonnement solaire, il est qualifié de « non-absorbant ». La photo-oxydation de ce type de polymère est amorcée par l'absorption du rayonnement lumineux par des défauts de structure qui possèdent des propriétés chromophores. Ces défauts sont introduits lors de la polymérisation ou de la mise en forme du matériau polymère [112].

D'une manière générale, la photo-oxydation des polymères fait intervenir un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne [113], dont un synopsis est présenté à la Figure III.1 : l'absorption de lumière par un chromophore (qui donc peut être un défaut de structure, mais qui peut aussi être un groupement intrinsèque au polymère [114]) conduit à la formation de radicaux par arrachage d'hydrogène (étape 1). L'étape de propagation (2) conduit à la formation d'hydroperoxydes (qui sont les produits primaires) et de macroradicaux. La décomposition des hydroperoxydes, par absorption de lumière ou sous l'effet de la température, conduit à la formation de macroradicaux alkoxydes (PO^\bullet) et hydroxydes (HO^\bullet). Les macroradicaux alkoxydes peuvent conduire à la formation de produits d'oxydation, à des coupures de chaînes et à l'amorçage d'une nouvelle chaîne d'oxydation (3). La formation de produits inertes, ou peu réactifs, par recombinaison de deux radicaux correspond à l'étape de terminaison (4).

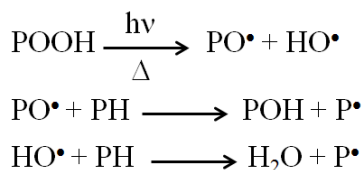
(1) Amorçage



(2) Propagation



(3) Ramification



(4) Terminaison

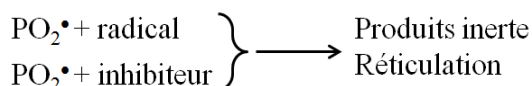


Figure III.1 : Mécanisme général de photo-oxydation d'un polymère [115]

I.2.2. Mécanisme de photo-oxydation de l'EVA

L'étude de la photooxydation de l'EVA a été abordée dans le cadre de la thèse de J.-F. Glikman [116]. Aux longueurs d'ondes d'irradiation supérieures à 295 nm et en l'absence d'oxygène, il a été montré que l'EVA ne se dégradait pas, même lors d'expositions prolongées de durées supérieures à 1000 h en SEPAP 12/24 (Appareil d'irradiation décrit en Annexe B). En présence d'oxygène, la photo-oxydation est induite par les impuretés chromophores de types hydroperoxydes et cétones, formées lors de la synthèse et de la mise en forme du polymère. Le mécanisme de photo-oxydation de l'EVA pour des longueurs d'ondes d'irradiation supérieures à 295 nm est donné en Figure III.2 : c'est l'arrachement d'un hydrogène sur un méthylène de chaîne ou sur un carbone tertiaire en position α de la fonction acétate qui est mis en jeu. Les insaturations de type vinylidènes présentes initialement dans le polymère sont également susceptibles de conduire à la formation de radicaux, qui peuvent réagir avec l'oxygène pour former des hydroperoxydes. Leur décomposition en macroradicaux alcoxyles par absorption de lumière ou par effet de la température conduit à la formation d'alcools ou de cétones. La décomposition des hydroperoxydes formés par oxydation du carbone en position α de la fonction acétate conduit à la formation d'acide acétique. Cette voie d'oxydation ne conduit pas à la formation d'alcool.

L'étape ultime consiste en la décomposition des cétones par des réactions de Norrish I et II en produits peu réactifs photochimiquement.

La réaction de Norrish I sur une cétone suivie d'une oxydation conduit à la formation d'un radical acylperoxy. Ce radical peut conduire à un acide ou à une lactone [117]. D'autres produits comme des esters de types formiates, propionates et autres se forment, sans qu'aucun type ne soit favorisé. Les réactions de Norrish II conduisent quant à elle à la formation de groupements vinyles. Cette réaction ne peut se produire sur une cétone présente au sein d'une séquence d'acétate de polyvinyle car le carbone situé en sa position β est substitué.

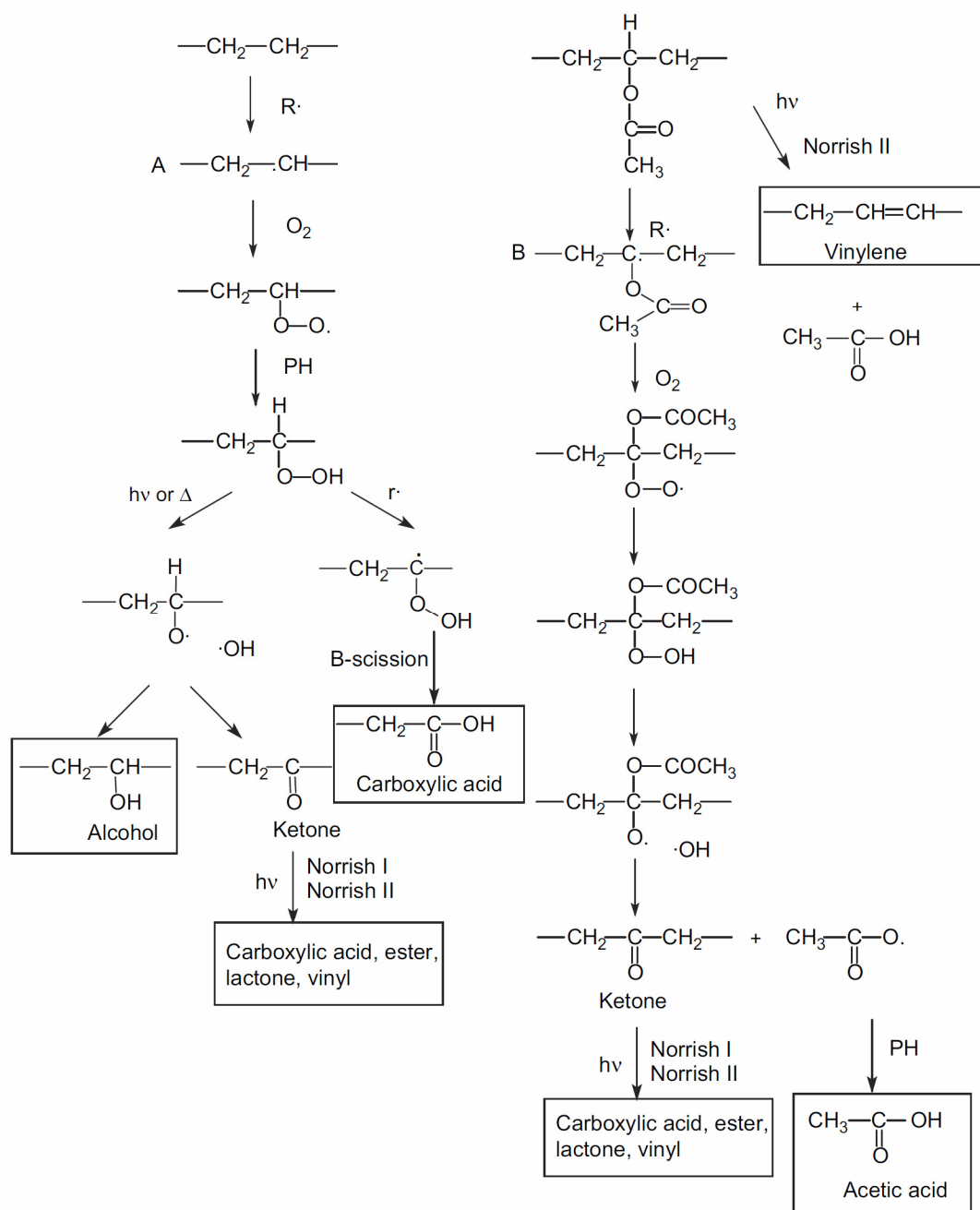


Figure III.2 : Mécanisme de photo-oxydation de l'EVA [111]

I.2.3. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption mesurés pour un film d'EVA de 100 μm d'épaisseur au cours du vieillissement (SEPAP 12/24) sont représentés en Figure III.3. On peut voir que la bande de l'antioxydant présente initialement dans l'EVA disparaît dès le début de l'irradiation. Aucune coloration du polymère n'est observée au cours du vieillissement, ce qui est confirmé sur les spectres par l'absence totale d'absorption à $\lambda > 380 \text{ nm}$. L'évolution principale des propriétés optiques se situe à $\lambda < 350 \text{ nm}$ avec un décalage du front d'absorption du polymère vers les plus grandes longueurs d'onde au cours du vieillissement.

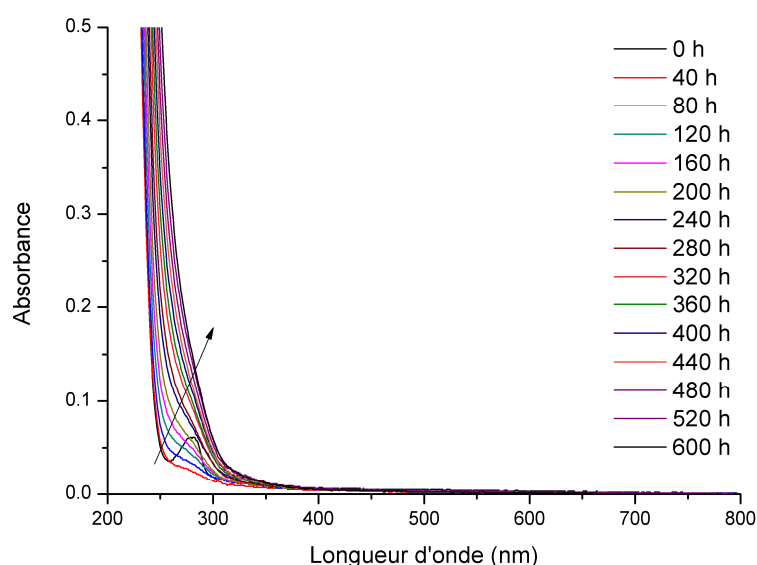


Figure III.3 : Spectres UV-visible d'un film d'EVA de 100 μm photooxydé en SEPAP 12/24

Ce décalage rend compte de la formation de produit de photo-oxydation dans le film polymère. L'analyse par spectrométrie d'absorption UV-visible est sensible mais peu informative, et il est difficile d'attribuer des structures chimiques précises aux modifications de spectre observées.

I.2.4. Spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse particulièrement bien adaptée à l'étude de la dégradation des polymères [118]. La Figure III.4a présente les spectres infrarouges directs d'un film d'EVA de 100 μm d'épaisseur au cours de l'irradiation. Les spectres obtenus par différence entre le spectre à un temps d'irradiation donné (t_x) et celui de

l'échantillon initial (t_{0h}) permettent de suivre plus aisément la formation des produits de photo-oxydation.

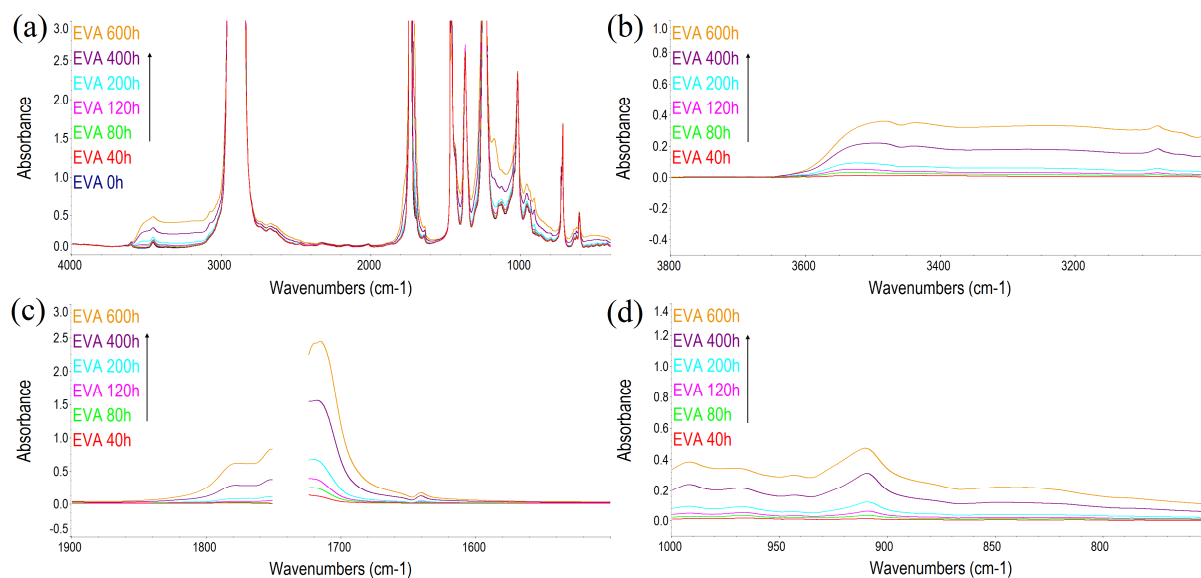


Figure III.4 : Spectres infrarouge d'un film d'EVA de 100 µm photooxydé en SEPAP 12/24 ; (a) spectres directs; (b-d) spectres de différence ($t_x - t_{0h}$)

On retrouve les différentes bandes d'absorption relatives aux principaux produits de dégradation de l'EVA. Un massif d'absorption entre 3700 et 3000 cm^{-1} (Figure III.4b) relatif à la formation d'alcools plus ou moins liés apparaît. Il a été montré [111,116,,119] que le maximum d'absorption à 3520 cm^{-1} correspondait à des alcools liés aux fonctions acétates du copolymère alors que les alcools liés entre eux sont observables vers 3400 cm^{-1} . On notera que l'irradiation conduit à la formation d'hydroperoxydes dont les bandes d'absorption caractéristiques, situées à 3550 ou 3420 cm^{-1} sont indiscernables de celles des alcools. Ces hydroperoxydes sont instables thermiquement et photochimiquement, et généralement on ne les observe qu'en concentration quasi-stationnaire faible, mais ceci dépend de leur réactivité intrinsèque [120]. Principalement deux bandes apparaissent dans le domaine des carbonyles entre 1850 et 1550 cm^{-1} (Figure III.4c). La plus intense située vers 1718 cm^{-1} est attribuée aux acides carboxyliques, alors que la seconde vers 1780 cm^{-1} est attribuée aux lactones. Se forment également dans cette région des bandes relatives aux esters, aux cétones et aux insaturations C=C. Ces bandes sont difficilement dissociables de celles des acides et des lactones dans ce domaine de fréquences. Une bande attribuable à des esters se développe vers 1180 cm^{-1} . Entre 1000 et 850 cm^{-1} apparaissent les bandes des vinylènes (965 cm^{-1}) et des

vinyles (909 et 990 cm^{-1}) (Figure III.4d). Une bande d'absorption relative aux vinyles est aussi observable à 3075 cm^{-1} .

I.2.5. Suivi de l'état d'oxydation de l'EVA

Les cinétiques de photo-oxydation de l'EVA dans les composites seront par la suite systématiquement comparées à celle d'un film d'EVA ayant été exposé dans les mêmes conditions de lumière et de température. L'oxydation de l'EVA peut être suivie par mesure de la variation d'absorbance à 1718 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation. Les résultats seront normalisés à la quantité d'EVA analysée avant irradiation, en utilisant l'intensité de la bande d'absorption caractéristique des $\delta(\text{CH}_3)$ s de l'EVA à 1371 cm^{-1} . Cette bande est utilisée car elle est en dehors de la zone d'absorption de la charge inorganique utilisée pour élaborer les films composites. Les cinétiques d'oxydation obtenues sont de la forme :

$$\text{cinétique}(t) = \frac{\Delta \text{DO}_{1718 \text{ cm}^{-1}} \text{ normalisée}}{\text{DO}_{1371 \text{ cm}^{-1}} (t=0\text{h})} \quad \text{Equation III.1}$$

Sans la correction qui permet d'exprimer l'évolution de l'absorbance normalisée, aucune conclusion ne pourrait être tirée de la comparaison des cinétiques.

I.2.6. Influence de l'antioxydant

L'influence de la présence d'une concentration résiduelle d'un antioxydant de mise en œuvre sur l'oxydation photochimique de l'EVA commercial a été étudiée. Pour cela, des films d'EVA de 100 μm d'épaisseur ont été obtenus par extrusion-compression et certains d'entre eux ont été purifiés au Soxhlet, comme expliqué au chapitre II, puis ensuite exposés en SEPAP 12/24 en même temps que des films non purifiés. L'évolution de l'état d'oxydation de deux films représentatifs est présentée en Figure III.5. Il semblerait que l'antioxydant n'ait pas d'influence notable sur la vitesse de photo-oxydation de l'EVA. La bande d'absorption à 280 nm disparaît dès le premier temps d'irradiation (20 h), ce qui semble montrer que l'antioxydant est dégradé dès les premières heures d'irradiation, et n'influence pas de manière notable la cinétique de photo-oxydation de l'EVA. Pour cette raison l'EVA commercial a été utilisé dans la suite de ce travail pour la réalisation des composites, sans nettoyage préalable.

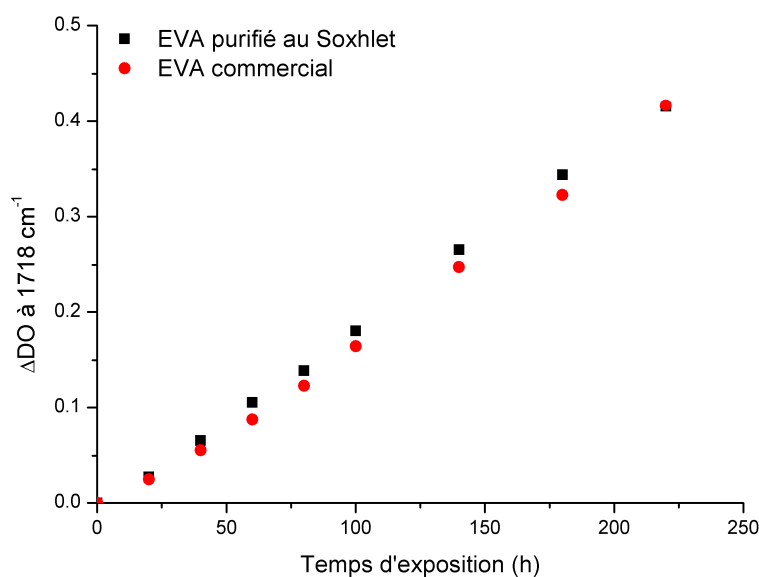


Figure III.5 : Evolution de l'absorbance à 1718 cm^{-1} en cours de photo-oxydation en SEPAP 12/24 pour un film d'EVA (100 μm) purifié ou non au Soxhlet

II. PHOTODEGRADATION DES COMPOSITES

II.1. Composite EVA / SN-F5

II.1.1. Expositions en SEPAP 12/24

II.1.1.1. *Spectroscopie UV-visible*

Les spectres d'absorption UV-visible au cours du photovieillissement d'un film composite chargé à 30 % en masse de SN-F5 sont représentés en Figure III.6. Les spectres n'évoluent pas à $\lambda > 330\text{ nm}$, ce qui indique que l'absorption de la charge ($\lambda < 450\text{ nm}$, cf. chapitre II) n'est pas modifiée. Les seules modifications observables sont la disparition de la bande d'absorption de l'antioxydant à 280 nm dès le premier temps d'irradiation, et le décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes, dû à la photo-oxydation de l'EVA. Ces modifications sont similaires à celles observées lors de la photo-oxydation de l'EVA seul.

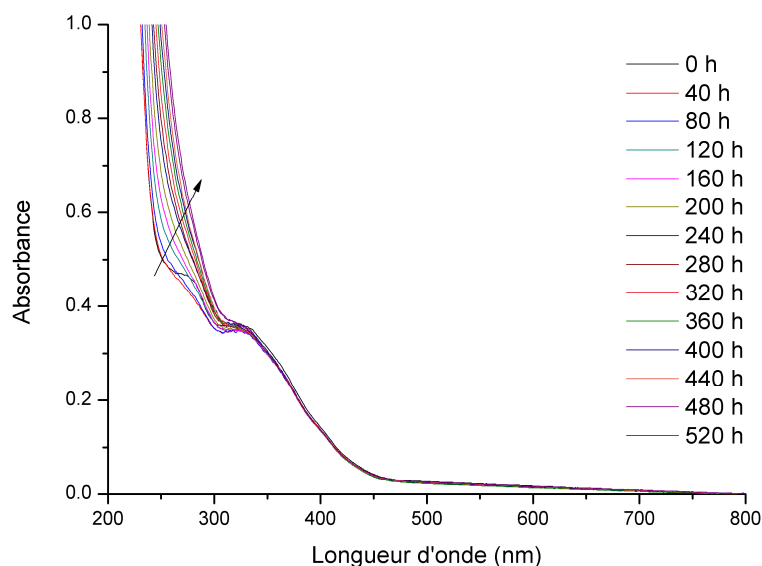


Figure III.6 : Spectres UV-visible d'un film EVA + 30 % SN-F5 d'épaisseur 100 µm photooxydé en SEPAP 12/24

L'évolution de l'absorbance à 250 nm d'un film d'EVA de 100 µm et d'un film composite chargé à 30 % en masse de SN-F5, de même épaisseur, sont représentées sur la Figure III.7. On distingue une première période (jusqu'à 50 h environ) pendant laquelle aucune évolution de l'absorbance n'est observée, suivie d'une période d'évolution exponentielle de l'absorbance jusqu'à 120 h d'irradiation, puis d'une période d'évolution linéaire. L'augmentation est plus rapide dans le cas du composite que dans le cas de l'EVA seul. Cela pourrait indiquer à priori une vitesse de photo-oxydation plus importante de l'EVA présent dans le composite.

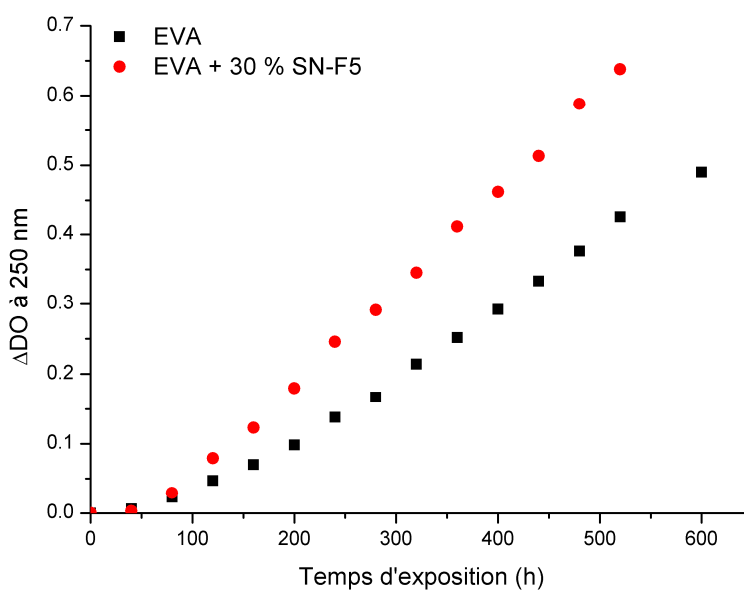


Figure III.7 : Evolution de la densité optique à 250 nm au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24

Cette différence est inattendue car d'une part on s'attendrait à observer un effet « stabilisant » des charges résultant de leur effet de filtre interne (causé par leur absorption du rayonnement UV), et d'autre part la quantité d'EVA présente dans le film composite est inférieure de 10 % à celle présente dans le film d'EVA pur. Les analyses par spectroscopie infrarouge devraient permettre d'exploiter plus finement ce résultat.

II.1.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les cinétiques d'oxydation mesurées par spectrométrie infrarouge des échantillons d'EVA et du composite sont représentées en Figure III.8. Aux erreurs expérimentales près, les courbes sont proches d'une variation linéaire et la vitesse d'oxydation de l'EVA dans le composite est plus grande que celle de l'EVA seul. Les résultats obtenus confirment les précédents : l'EVA dans le composite s'oxyde plus vite que l'EVA non chargé, pour une même quantité de polymère. La même tendance a pu être observée pour les autres principaux produits d'oxydation à 965, 990, 1780 et 3520 cm^{-1} .

Nous avons représenté à la Figure III.8 les différences d'intensité des bandes relatives à un produit d'oxydation donné en fonction d'un autre produit. Cela nous permet d'observer que les alcools liés aux acétates (3520 cm^{-1}) sont formés dans les mêmes proportions que les lactones (1780 cm^{-1}), que les charges soient présentes ou non (Figure III.8b). Le même constat a pu être fait pour les insaturations de types vinyloxy et vinylène (non-représenté). La seule différence observée concerne la quantité d'acide (1718 cm^{-1}) qui, pour une même concentration de lactones ou d'alcools, est inférieure (Figure III.8c & d) en absence de la charge, ceci pour des temps d'oxydation de plus de 500 heures. Encore convient-il de remarquer que cette différence est faible, mais elle est néanmoins systématique. Nous n'avons pas d'explication concrète à l'heure actuelle pour expliquer ce résultat.

Le résultat le plus notable est que l'EVA se photooxyde plus rapidement en présence qu'en absence des charges luminescentes.

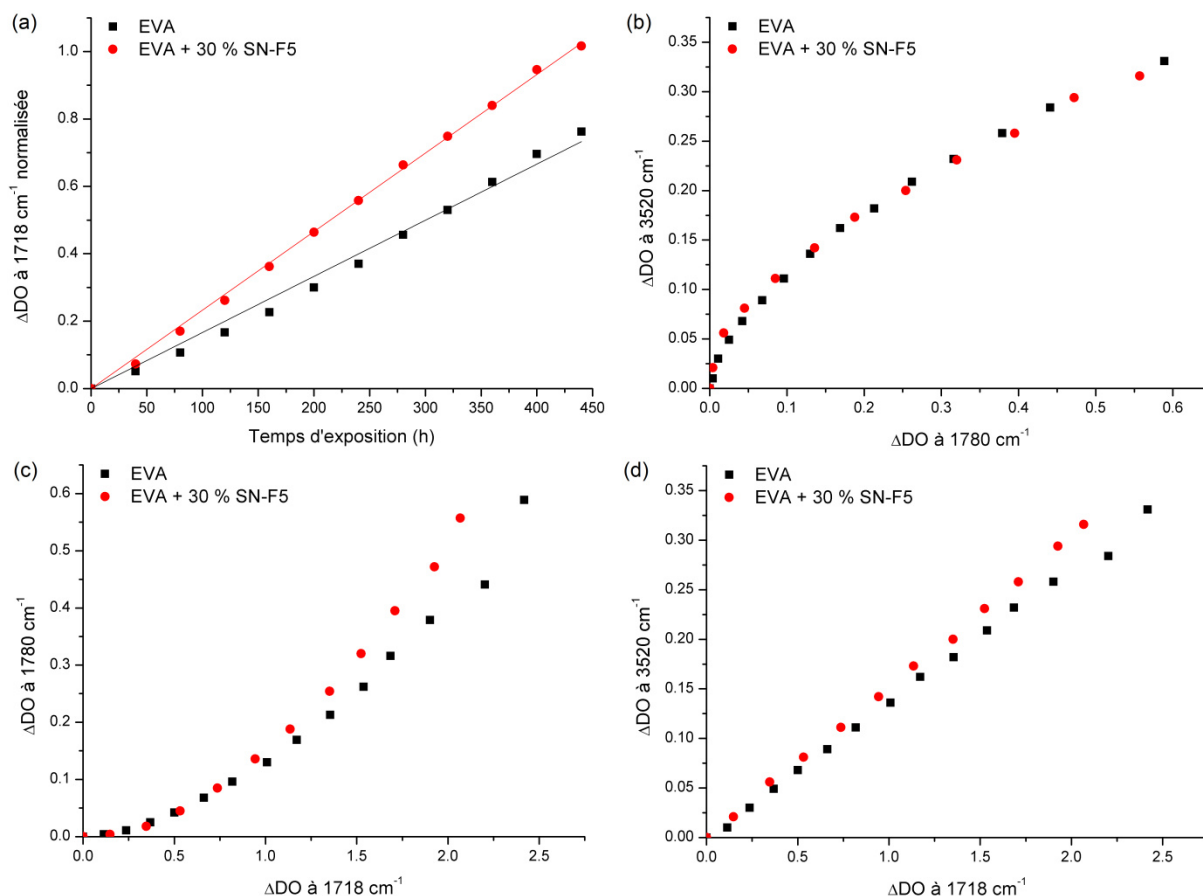


Figure III.8 : Evolution de l'absorbance à 1718 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24 (a) et évolution de la densité optique des principaux produit d'oxydation en fonction les uns des autres (b-d)

Afin de vérifier si la quantité de pigments introduite dans le composite a un effet sur la vitesse d'oxydation du polymère, des films composites de 100 et de 50 μm chargés à 10, 20 et 30 % en masse ont également été exposés en SEPAP 12/24 (Figure III.9). Il semble bien y avoir une relation entre le taux de charge et la vitesse de photo-oxydation de l'EVA : plus le taux de charge augmente et plus la vitesse d'oxydation est grande. Ceci est vrai pour les échantillons de 50 μm comme pour ceux de 100 μm . Notons toutefois que l'épaisseur des échantillons n'a pas une grande importance, comme on le verra par la suite.

Ces résultats montrent bien que la présence des charges luminescentes dans l'EVA contribue à augmenter sa vitesse de photo-oxydation, cette augmentation étant liée à la concentration de la charge. Nous concluons donc de ces mesures que la présence de charges luminescentes dans l'EVA est pro-dégradante. Cet effet « pro-dégradant » est antagoniste à l'effet de filtre interne des charges luminescentes initialement attendu.

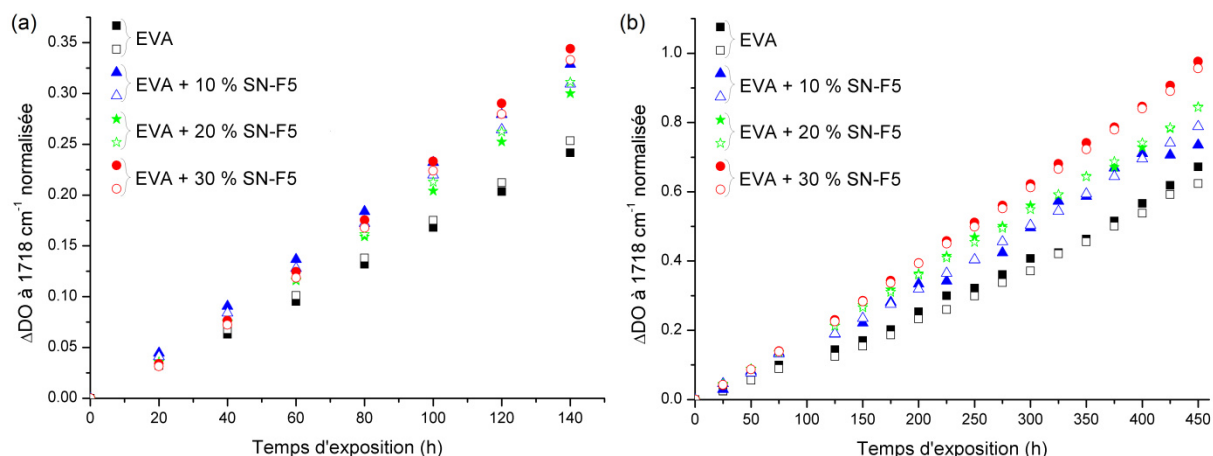


Figure III.9 : Evolution de l'absorbance à 1718 cm⁻¹ en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24 pour des échantillons d'environ 100 µm (a) et 50 µm (b) d'épaisseur

II.1.1.3. Propriétés de luminescence

Une diminution de l'intensité de luminescence dans la zone du film exposée au rayonnement lumineux dans l'enceinte SEPAP 12/24 peut être observée lorsque l'échantillon photooxydé est éclairé avec une source émettant à 254 nm (Figure III.10a). Ce phénomène n'est pas observé sous excitation à 365 nm (Figure III.10b).

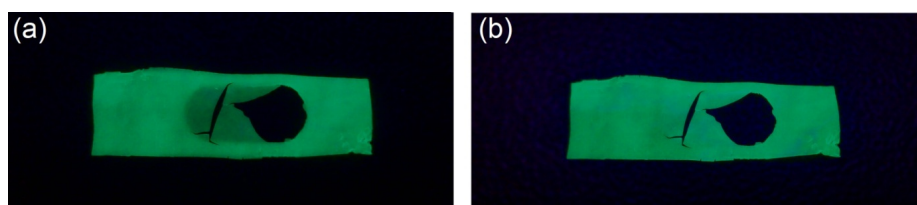


Figure III.10 : Film composite (30 % SN-F5) exposé 600 h, observé sous irradiation à 254 nm (a) et 365 nm (b)

Cette différence s'explique assez bien par une absorption de plus en plus marquée du polymère à 254 nm au fur et à mesure de la photo-oxydation (Figure III.6). La perte de luminescence à cette longueur d'onde n'a à priori pas de conséquence directe sur les propriétés de conversion du film composite dans le cadre de l'application visée (UV solaire $\lambda > 295$ nm). La photodégradation du composite pourrait toutefois s'avérer problématique dans le cas où l'absorption du polymère se décalerait jusqu'à des longueurs d'ondes supérieures à 295 nm au cours de l'utilisation du système comme cela a pu être observé dans le cas de cellules au silicium [121].

II.1.1.4. Influence de l'épaisseur

L'incorporation de charges photoluminescentes fortement absorbantes dans l'UV avait initialement un double intérêt : agir comme filtre interne capable de protéger l'EVA de la photodégradation et émettre des photons utiles pour la conversion solaire. L'effet filtre n'a pas été démontré dans les précédentes expériences, cependant une augmentation de l'épaisseur des films devrait en principe exalter les propriétés de filtre interne de la charge car, si la part du polymère proche de la surface exposée ne voit pas son flux de photons UV modifié par la présence des charges, celle se trouvant à l'opposé, du côté de la face non-irradiée, devrait être soumise à un flux de photons beaucoup moins important. Nous avons donc cherché à déterminer quelle pourrait être l'influence de l'épaisseur des films composites sur la vitesse de photo-oxydation de l'EVA. Pour cela des films d'EVA et de composite chargé à 30 % en masse de SN-F5, d'épaisseurs comprises entre 50 et 150 μm , ont ainsi été exposés en SEPAP 12/24. La Figure III.11 présente la différence de densité optique à 1718 cm^{-1} entre l'échantillon exposé 180 heures et l'échantillon initial, en fonction de l'épaisseur du film irradié (a) ou de l'épaisseur du film, normalisée à même quantité d'EVA (b).

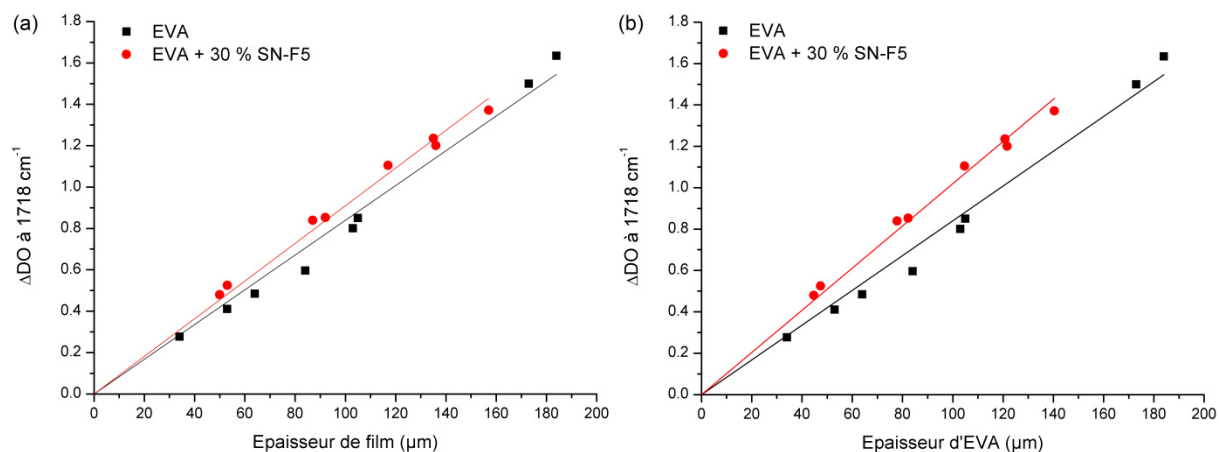


Figure III.11 : Différence d'absorbance à 1718 cm^{-1} en fonction de l'épaisseur du film (a) et de l'épaisseur normalisée (b) pour 180 h d'exposition en SEPAP 12/24

On peut voir que, pour une même épaisseur du film irradié, la concentration de produits d'oxydation de l'EVA dans le cas des composites est plus importante que celle mesurée dans le cas de l'EVA non chargé. L'écart entre les deux courbes semble faible, mais il faut prendre en compte le fait que le composite contient 10 % d'EVA en moins (en volume). La correction opérée en (b), où l'on a normalisé l'épaisseur pour une même quantité d'EVA, rend mieux

compte de la différence existant entre l'oxydation de l'EVA non chargé ou en présence des particules luminescentes. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés en II.1.1.2.

Sur la gamme d'épaisseur étudiée, la variation linéaire des courbes semble montrer qu'il n'existe pas de profil d'oxydation pour les films, qu'ils soient chargés ou non. Ce résultat n'est pas inattendu dans le cas des films d'EVA, mais on aurait pu s'attendre à ce que les courbes relatives aux composites présentent une inflexion, sachant que l'absorption ne doit pas être homogène quand l'épaisseur du film irradié augmente, en raison de l'effet de filtre interne des charges luminescentes.

Il convient de noter ici que l'étude de films d'épaisseur plus importante est impossible par cette méthode du fait de la saturation des bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge. De la même façon, l'augmentation des temps d'irradiation est également un problème car il conduit à la fois à la saturation des bandes d'absorption des produits d'oxydation du polymère, mais également à la rupture des films les plus fins. Nous avons donc caractérisé la distribution des produits d'oxydation dans les films par une autre méthode, la microspectrométrie infrarouge [122], qui permet de mesurer la quantité de produits formés en fonction de la distance à la face exposée.

II.1.1.5. Profils d'oxydation

Les profils d'oxydation de film épais (850 μm) ont été déterminés par analyse par microspectroscopie infrarouge de films de 60 μm découpées transversalement aux films irradiés (cf. Annexe A). Les mesures ont été effectuées pour deux durées d'exposition en SEPAP 12/24, 200 et 400 heures, respectivement pour un film d'EVA et un film composite chargé à 30 % en masse de SN-F5. L'absorbance à 1718 cm^{-1} est mesurée en fonction de la distance à la surface exposée. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III.12.

On peut voir que dans le cas de l'échantillon d'EVA, il n'y a pas de profil d'oxydation, même pour des épaisseurs très importantes (Figure III.12a). Cela signifie que ni la diffusion d'oxygène dans le polymère, ni la pénétration de la lumière ne sont des facteurs limitant la vitesse d'oxydation de l'EVA. En revanche, dans le cas du film composite, on observe une diminution de la concentration de produits d'oxydation avec l'augmentation de la distance à la face exposée (Figure III.12b). Compte tenu du résultat obtenu avec l'EVA non chargé, le seul paramètre pouvant provoquer un tel profil d'oxydation est l'absorption du rayonnement UV par la charge luminescente.

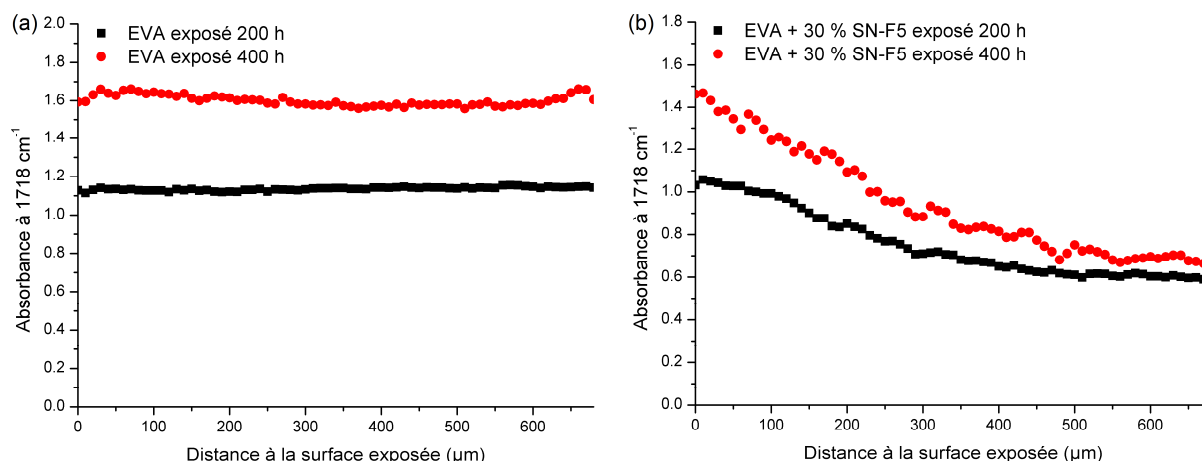


Figure III.12 : Profil de photo-oxydation de films épais d'EVA (a) et de composite (30 % SN-F5) (b)

On peut voir que 200 heures d'irradiation sont à peine suffisantes pour mettre en évidence un profil d'oxydation dans les premiers 150 μm exposés. L'effet s'accroît avec l'augmentation à 400 heures de la durée d'exposition. Les résultats obtenus sont toutefois assez qualitatifs du fait des difficultés engendrées par la préparation des échantillons (élasticité importante à température ambiante, nécessitant une découpe après trempe dans l'azote liquide).

Nous pouvons néanmoins conclure que la propriété de filtre interne de la charge SN-F5 est bien réelle, mais peu efficace en comparaison de l'effet pro-dégradant de la charge mis en évidence sur les films de faible épaisseur.

II.1.2. Irradiations à 365 nm

Nous avons vu au chapitre précédent que la charge dans un film composite (EVA + 30 % SN-F5) de 100 μm d'épaisseur était responsable d'une absorption d'environ 50 % du rayonnement à $\lambda < 330$ nm (et près de 40 % à 365 nm). Le taux de lumière absorbée par l'EVA est donc plus faible dans le cas du composite que pour l'EVA seul. Malgré cela, l'EVA s'oxyde plus rapidement lorsque les charges sont présentes. Ces résultats amènent à se demander quelle est l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du composite. Des films d'EVA chargés ou non à 30 % en masse de SN-F5 ont pour cela été irradiés à 365 nm dans une enceinte SEPAP 365, afin de nous aider à comprendre l'action pro-oxydante de la charge SN-F5.

La dégradation photochimique de l'EVA à 365 nm est intermédiaire entre une photo-oxydation à $\lambda > 295$ nm et une oxydation thermique à une température inférieure à 100 °C [116] En effet, les cétones n'absorbant que très peu de lumière à 365 nm, s'accumulent dans

le polymère car les réactions de Norrish I et II sont à priori inexistantes dans ces conditions d'irradiation. Les alcools liés entre eux (3400 cm^{-1}) se forment au détriment des alcools liés aux groupements acétates (3520 cm^{-1}). De ces observations, il a été conclu que des réactions de Norrish I des cétones seraient à l'origine de la formation des alcools primaires susceptibles de se lier aux fonctions acétates. Cela expliquerait leur faible concentration sous irradiation à 365 nm et leur inexistence en oxydation purement thermique. De plus les réactions de Norrish II auraient une importance minime, expliquant la faible vitesse d'apparition des insaturations de type vinyliques.

II.1.2.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres directs et soustraits de l'échantillon d'EVA photo-oxydé à 365 nm sont représentés en Figure III.13.

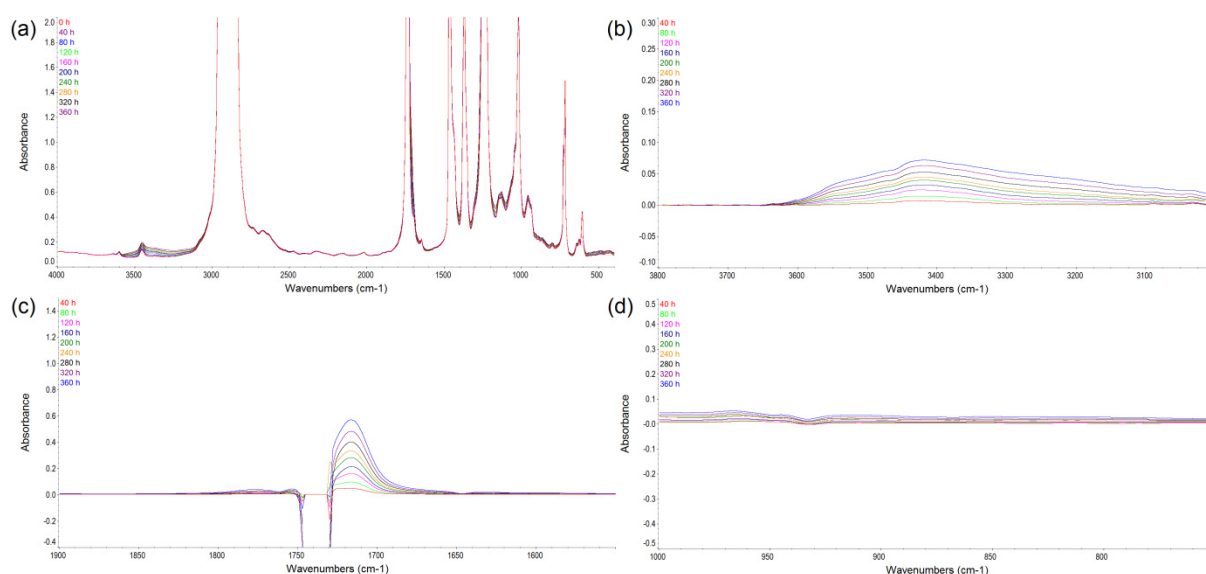


Figure III.13 : Spectres infrarouge d'un film d'EVA photooxydé en SEPAP 365 à $\lambda = 365\text{ nm}$; (a) spectres directs ; (b-d) spectres soustraits ($t_x - t_{0h}$)

Comme attendu, nous n'observons qu'une augmentation très modérée des bandes d'absorption des alcools liés aux acétates (Figure III.13b), des lactones (Figure III.13c) et des insaturations (Figure III.13d). Dans le domaine des hydroxyles le maximum d'absorption, attribué aux alcools liés entre eux, se situe vers 3420 cm^{-1} . On retrouve un épaulement au delà de 3500 cm^{-1} attribuable aux alcools liés aux acétates. Dans le domaine des carbonyles nous observons la formation des acides à 1718 cm^{-1} environ. Les autres produits d'oxydation sont également produits en très faible quantité comme l'atteste les faibles intensités de leur bandes

d'absorption infrarouge associées (lactones à 1780 cm^{-1} , vinyle à 909 et 990 cm^{-1} , vinylène à 965 cm^{-1}).

Comme le montre la Figure III.14 la formation de lactones et d'alcool par rapport à celle des acides ne présente pas de différences notables en présence ou non des charges SN-F5. Nous avons également constaté (non représenté) que les autres produits d'oxydation (alcools liés aux acétates, vinylenes et vinylènes) étaient formés dans les mêmes proportions en présence ou non des charges lumineuses.

Ces observations confirment que les mécanismes d'oxydation de l'EVA sont identiques en présence ou non des charges lumineuses sous irradiation à 365 nm .

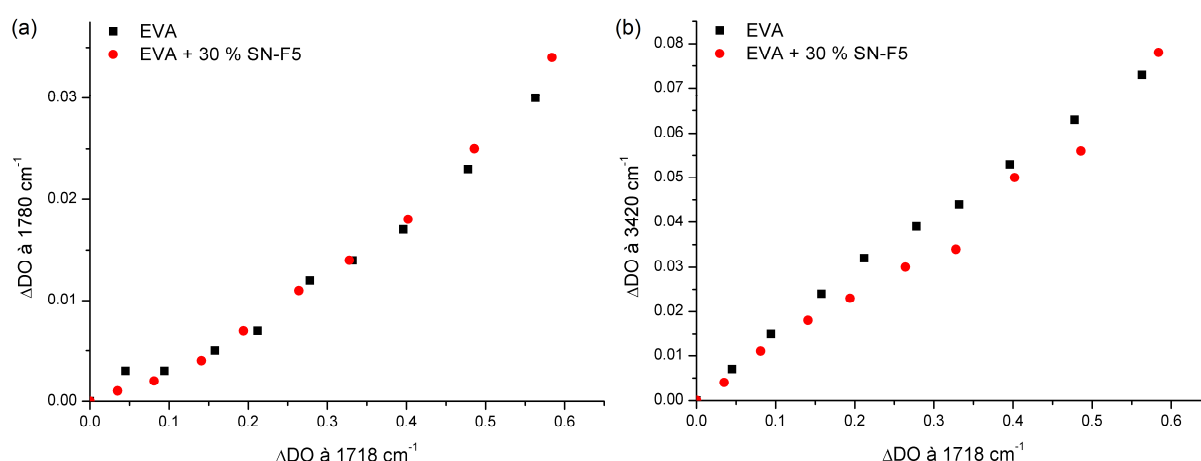


Figure III.14 : Evolution de l'intensité des bandes correspondant aux lactones (a) et aux alcools liés entre eux (b) en fonction de celles des bandes des acides pour une irradiation à 365 nm

L'évolution de l'oxydation lors des irradiations à 365 nm est, comme précédemment, suivie dans le domaine des carbonyles par mesure des variations de l'absorbance à 1718 cm^{-1} . Les cinétiques de photo-oxydation de films d'EVA et composites sont représentées en Figure III.15. On peut ainsi voir que même dans le cas d'une irradiation à 365 nm la présence des charges induit un effet pro-dégradant sur le polymère, mais il est faible. Comme les mécanismes de dégradation à $\lambda > 295\text{ nm}$ et $\lambda = 365\text{ nm}$ sont différents il est impossible de comparer les cinétiques obtenues dans des conditions d'irradiation différentes.

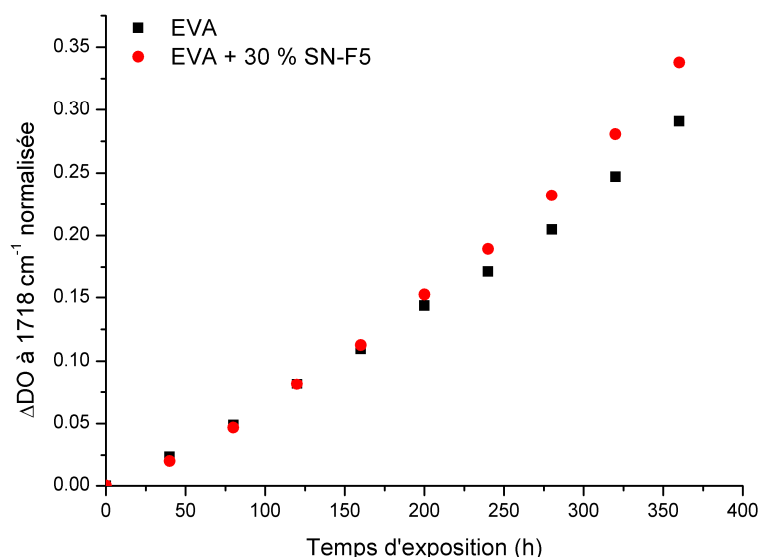


Figure III.15 : Evolution de l'absorbance à 1718 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition à 365 nm

II.1.2.2. Spectroscopie UV-visible

Des spectres d'absorption UV-visible des échantillons exposés à 365 nm sont représentés à la Figure III.16. On retrouve sur cette figure l'absorption caractéristique de la charge SN-F5 et la bande relative à l'antioxydant vers 280 nm qui disparaît dès 40 heures d'irradiation. Une bande d'absorption apparaît vers 274 nm sur le spectre du film d'EVA, et dans une moindre mesure sur les spectres de l'échantillon composite.

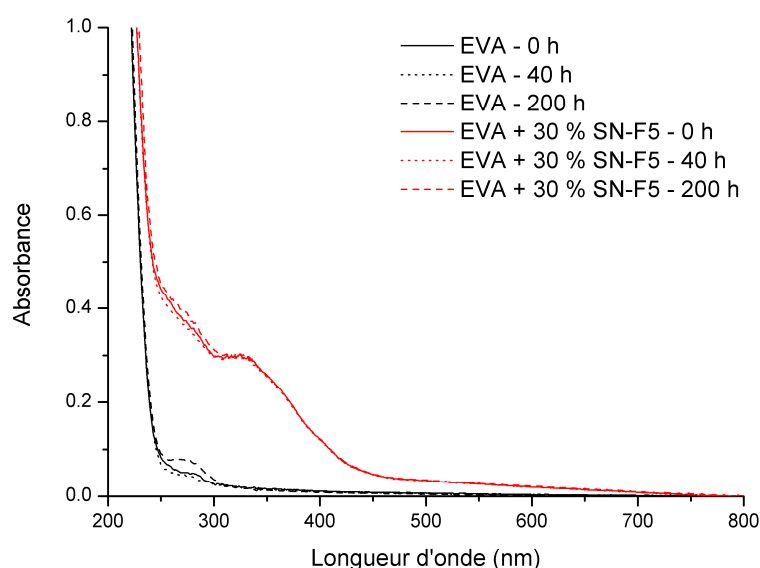


Figure III.16 : Spectres UV-visible des films d'EVA et composites photo-oxydés en SEPAP 365

On peut retrouver cette bande en thermooxydation à 80 °C, ou en photooxydation à $\lambda = 254$ nm. Cette bande pourrait être attribué à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans un composé possédant trois double liaisons conjuguées. L'une de ces doubles liaisons pourrait être celle d'une fonction carbonyle (cétone) [123,124].

II.1.3. Irradiations à $\lambda > 455$ nm

Des films d'EVA, de 100 μm d'épaisseur, chargés ou non à 30 % en masse de SN-F5, ont été irradiés à $\lambda > 455$ nm à l'aide d'un filtre optique passe-haut dans une enceinte SEPAP 12/24 (cf. Annexe B). Comme précédemment, l'irradiation des échantillons dans ces conditions avait pour but d'étudier l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur l'effet pro-dégradant de la charge. Notons qu'au delà de 455 nm la charge n'absorbe plus de lumière et ne présente plus de photoluminescence.

II.1.3.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges, directs et soustraits, obtenus lors de la photo-oxydation du film d'EVA exposé à des longueurs d'ondes supérieures à 455 nm en SEPAP 12/24 sont présentés en Figure III.17. L'évolution des spectres au cours du vieillissement est assez différente de celle observée lors des irradiations à $\lambda > 295$ nm mais elle est assez proche de celle observée lors d'irradiations à 365 nm. On retrouve le maximum à 3420 cm^{-1} dans le domaine des hydroxyles.

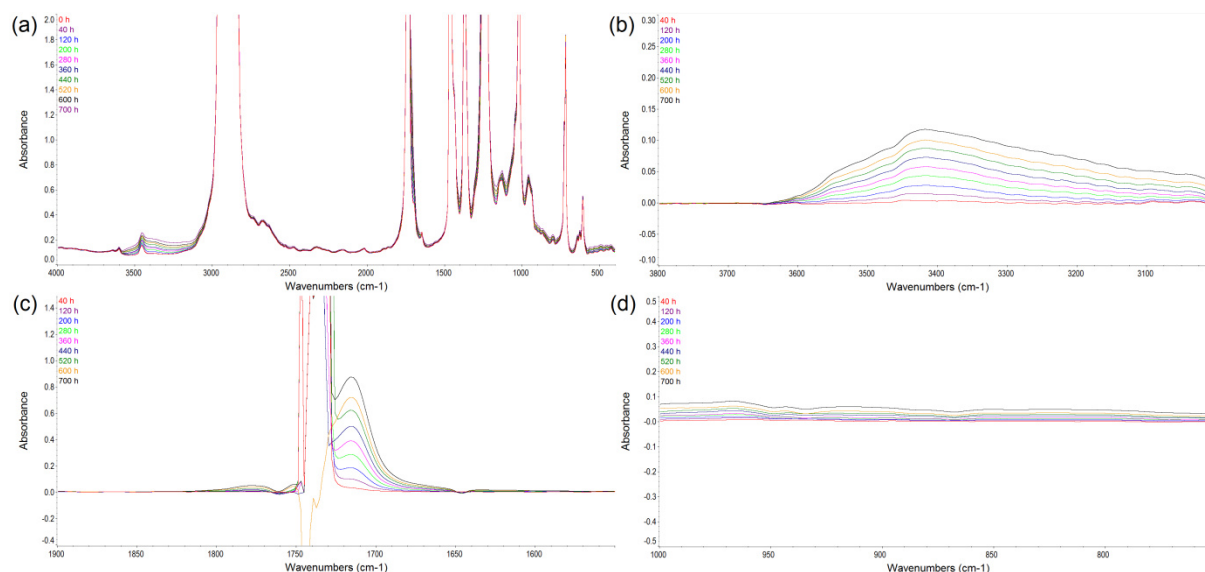


Figure III.17 : Spectres infrarouge d'un film d'EVA de 100 μm photo-oxydé en SEPAP 12/24 à $\lambda > 455$ nm ; (a) spectres directs; (b-d) spectres soustraits ($t_x - t_{0h}$)

Les cinétiques de photo-oxydation des échantillons sont représentées en Figure III.18. On n'observe pas de différence entre l'échantillon d'EVA et le composite. L'irradiation à plus grande longueur d'onde semble avoir annulé l'effet pro-dégradant de la charge.

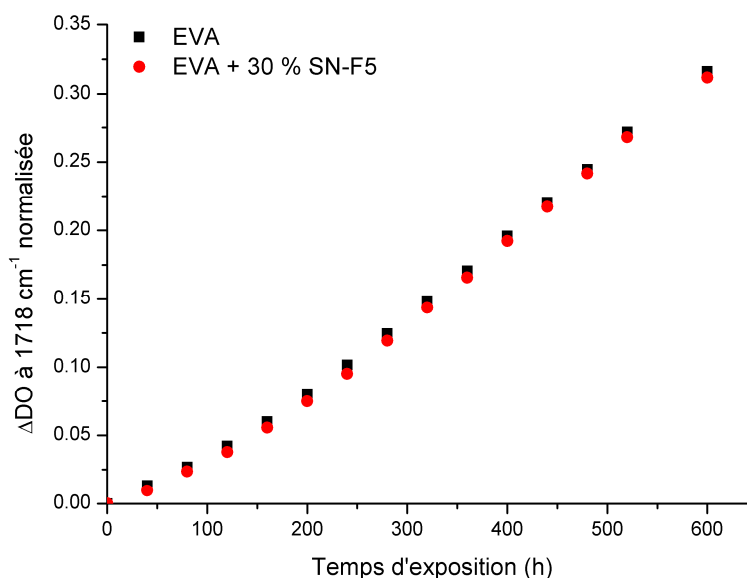


Figure III.18 : Evolution de l'absorbance à 1718 cm⁻¹ en fonction du temps d'exposition à $\lambda > 455$ nm

Les produits de photo-oxydation apparaissent dans les mêmes proportions en présence ou non des charges luminescentes. Le mécanisme de photo-oxydation n'est donc pas affecté par la présence de la charge.

Plusieurs réactions ne sont pas en mesure de se produire à ces longueurs d'ondes, telles que les réactions de Norrish. De ce fait, les principaux produits d'oxydation semblent être des acides et des alcools. Il faut toutefois noter que les cétones et les hydroperoxydes possèdent des bandes d'absorption très proche de ces deux groupements (respectivement ~ 1714 cm⁻¹ et ~ 3420 cm⁻¹).

Afin de caractériser les produits d'oxydation observés dans le domaine des hydroxyles, nous avons exposé un échantillon préalablement irradié à $\lambda > 455$ nm pendant 700 heures, à une irradiation à $\lambda > 295$ nm (SEPAP 12/24, 60 °C). Les spectres directs et soustraits de ces expositions sont représentés en Figure III.19. Lors de l'irradiation aux plus courtes longueurs d'onde on constate l'apparition rapide des produits de photo-oxydation classique de l'EVA (alcools, acides, lactones, esters et insaturations) en même temps que la disparition d'une bande vers 3400 cm⁻¹. Cette bande est aisément attribuée aux hydroperoxydes, lesquels, en se décomposant, conduisent à la formation des autres produits d'oxydation.

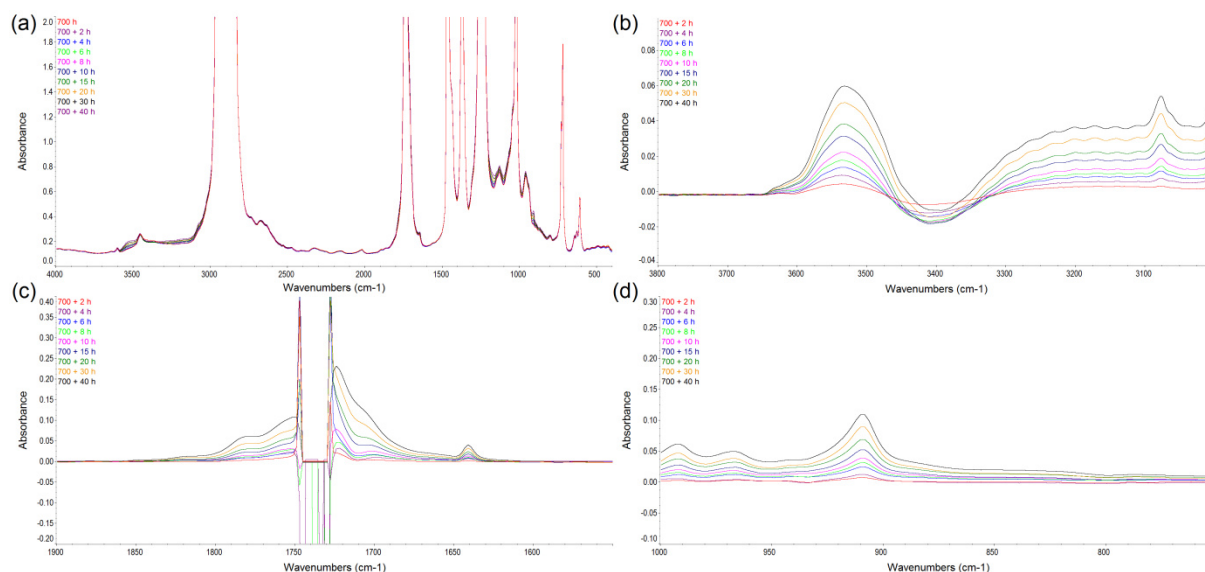


Figure III.19 : Spectres infrarouge d'un film d'EVA de 100 μ m photooxydé en SEPAP 12/24 après avoir été exposé 700 h à $\lambda > 455$ nm ; (a) spectres directs; (b-d) spectres soustraits ($t_x - t_{0h}$)

II.1.3.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible du film d'EVA photo-oxydé à $\lambda > 455$ nm sont représentés en Figure III.20a. Le seuil d'absorption du polymère ne se décale pas vers les plus grandes longueurs d'ondes lors du vieillissement, contrairement au cas des irradiations à $\lambda > 295$ nm.

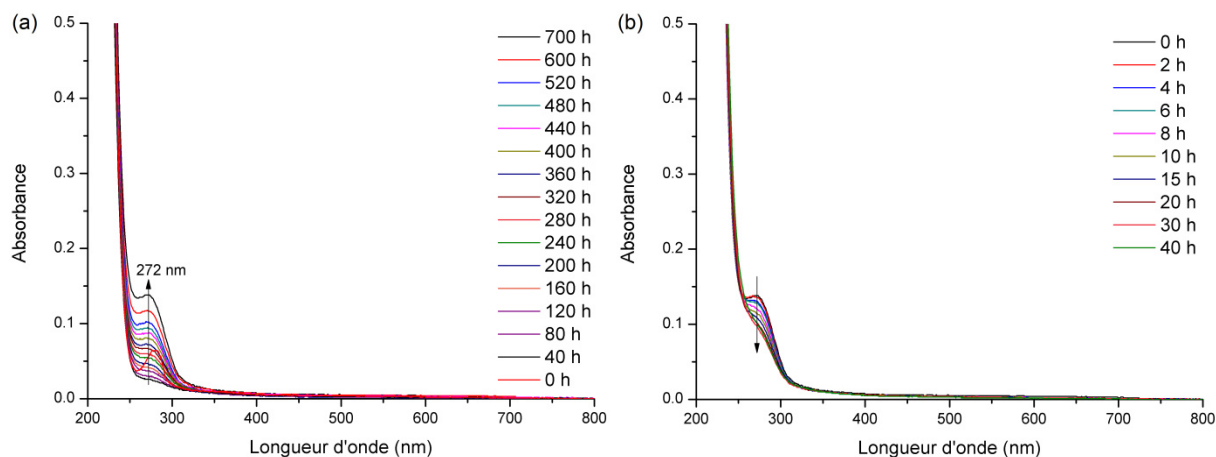


Figure III.20 : Spectres d'absorption UV-visible d'un film EVA photooxydé à $\lambda > 455$ nm (a) puis à $\lambda > 295$ nm (b)

On observe en revanche l'augmentation de l'absorption à 272 nm. Puis lors de l'irradiation aux plus courtes longueurs d'ondes cette bande disparaît (Figure III.20b). Cette diminution peut être attribuée à la décomposition des cétones et à la perte de conjugaison des triènes associés.

II.2. Composite EVA / charges synthétiques

Les films composites utilisés dans cette partie ont été élaborés par dispersion-enduction-compression de charges commerciales (SN-F5) ou synthétisées par voie Pechini et par voie solide modifiée, (cf. Chapitre II). Les taux de charge sont de 30 % en masse. Les films composites obtenus possèdent des épaisseurs comprises entre 80 et 100 μm (Tableau III.5) et ont été photo-oxydés en SEPAP 12/24.

Tableau III.5 : Epaisseurs des films composites étudiés

Type de charge	SN-F5	Pechini	Voie Solide
Epaisseur de film (μm)	96	84	101

Les charges synthétiques utilisées n'ont pas été dopées et leur granulométrie moyenne est assez proche de celle de la charge commerciale (cf. Chapitre II). Les charges synthétiques seront par la suite désignées en référence à leur méthode de synthèse (Pechini ou Voie Solide).

II.2.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmission UV-visible des films composites étudiés sont présentés en Figure III.21. Les charges n'absorbant pas entre 500 et 800 nm, on peut considérer que, dans ce domaine que la différence de transmission à 100 % observée est due à la réflexion et à la rétrodiffusion.

Le spectre du composite EVA / SN-F5 a un profil très semblable à celui présenté à la Figure II.39. On note toutefois un décalage global de la courbe de transmission d'environ 15 % vers les faibles valeurs de la transmittance dans le cas du composite élaboré par dispersion-enduction-compression. Ce phénomène révèle un effet de diffusion plus marqué de la lumière. Ce point particulier sera repris en détail dans le chapitre IV.

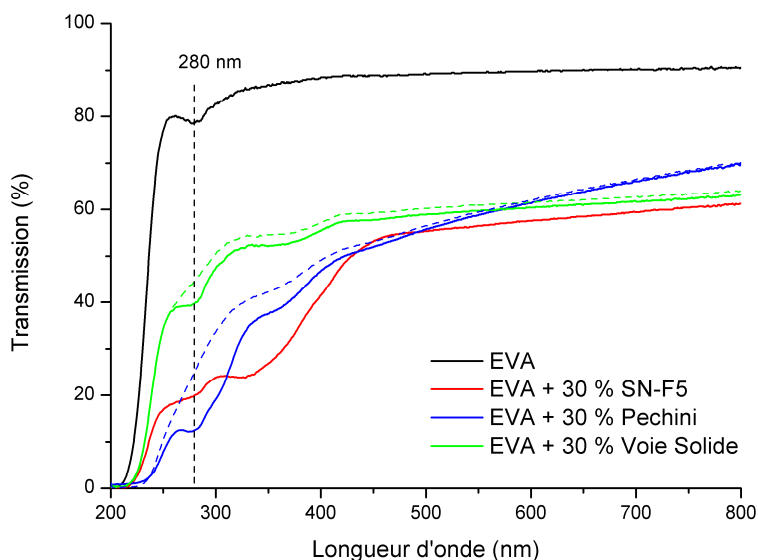


Figure III.21 : Spectres UV-visible des films avant vieillissement (trait plein) et après 40 h de photo-oxydation en SEPAP 12/24 (pointillés)

Les spectres de transmission des deux autres composites présentent des profils globalement similaires, le composite EVA / Pechini ayant toutefois une transmission significativement plus faible dans l'UV que le composite EVA / Voie Solide, mais plus importante pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm. Ce type de comportement est révélateur d'une différence de diffusion de lumière entre les deux films (cf. chapitre IV). Cette différence peut être liée à la morphologie et à la texture des particules, les particules élaborées par la voie Pechini possédant notamment une porosité bien plus prononcée que celle élaborées par Voie Solide. On peut s'attendre dans ce cas à observer des interactions différentes avec la lumière. Les spectres de réflexion diffuse n'ont pas pu être réalisés sur les charges synthétiques par manque de matière en quantité suffisante. Toutefois, on peut exploiter les résultats présentés à la Figure III.21 pour mieux comprendre les caractéristiques d'absorption des charges synthétiques. Pour la charge Voie Solide, on ne devrait pas avoir d'absorption entre 500 et 800 nm. Donc on peut considérer que la différence constatée est le résultat de la réflexion, ce qui signifie que l'absorption entre 300 et 400 nm est faible. Pour la charge Pechini, on peut proposer le même raisonnement ; en revanche, la réflexion augmente quand la longueur d'onde décroît, mais on peut encore considérer que l'absorption de la charge reste faible.

Si l'on compare les spectres en excluant la zone des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, qui est affectée par l'absorption de l'antioxydant, on note dans les deux cas la présence d'une bande d'absorption large et de faible intensité autour de 375 nm. Les charges Pechini et Voie Solide n'étant pas dopées, cette absorption ne peut être attribuée aux transitions de l'ion Eu^{2+} ,

comme c'est le cas pour le composite EVA / SN-F5. L'origine de ce signal est pour l'heure incertaine, mais il est intéressant de noter que les deux composites présentent une transmittance plus faible après vieillissement en SEPAP 12/24, notamment dans le domaine UV. Un suivi plus précis a été réalisé pour essayer de comprendre cet effet. Les résultats sont détaillés à la Figure III.22. Les spectres présentés ont été recalés les uns par rapport aux autres pour avoir une même absorbance à 800 nm.

Afin de mieux identifier les bandes apparaissant et disparaissant dans chaque intervalle d'irradiation, chaque spectre a été soustrait du spectre enregistré au temps d'irradiation suivant (Figure III.22c-d). On note la disparition de la bande à 280 nm et la diminution de l'absorbance à 375 nm. Un épaulement à 310 nm est également observé sur ces graphes, en particulier pour le composite EVA / Pechini. Son origine n'a pas été identifiée.

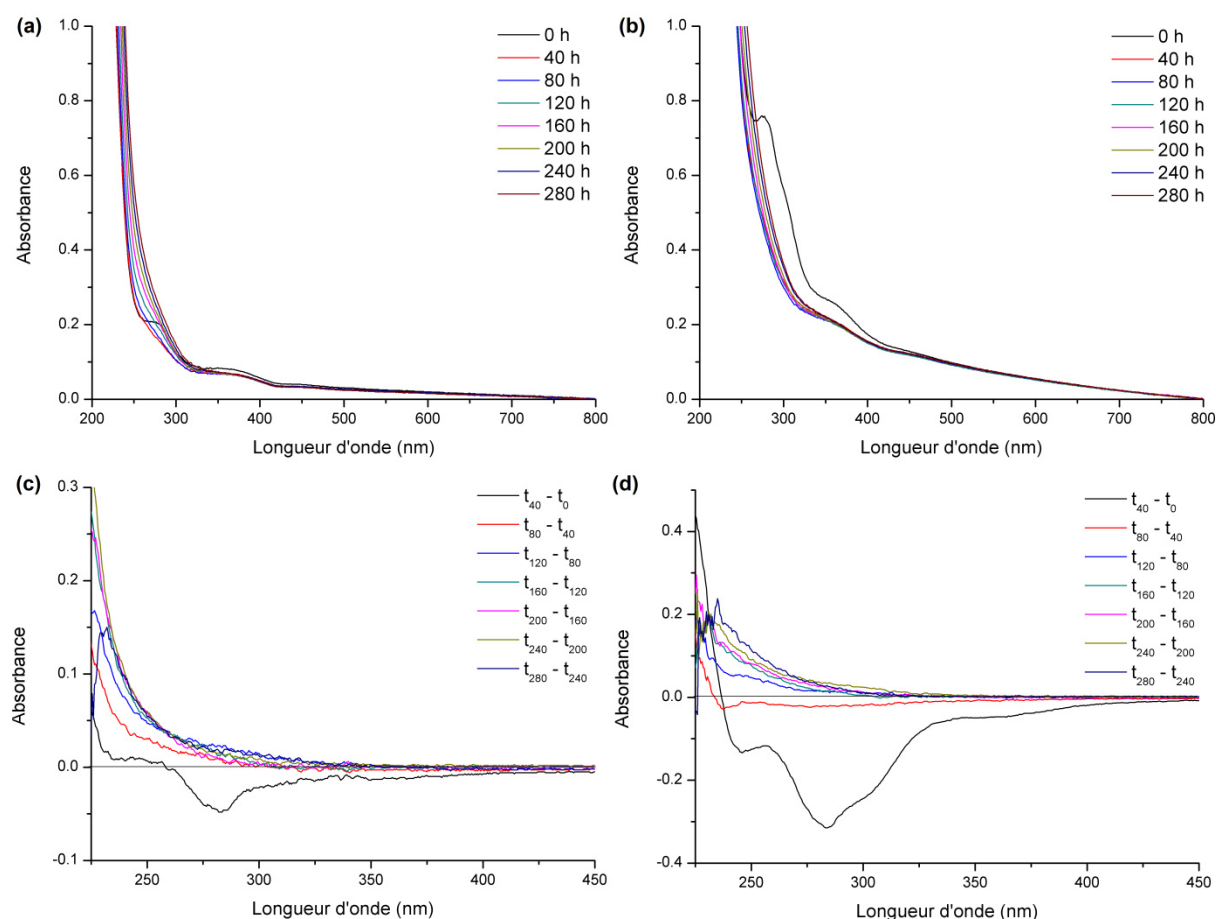


Figure III.22 : Spectres d'absorbance UV-visible des films composites contenant 30 % de SrAl_2O_4 : Voie Solide (a, c), Pechini (b, c) : Spectres directs (a, b) et spectres soustraits au précédent ($t_x - t_{x-40h}$) (c, d)

Outre la disparition de la bande d'absorption de l'antioxydant (280 nm) et de la bande inconnue relative au composite Pechini (260-330 nm), l'évolution des spectres UV-visible des films semble assez similaire à celle d'un film d'EVA seul.

Le graphe reporté à la Figure III.23 représente l'évolution de la densité optique à 250 nm au cours de l'irradiation. Les films possédant des épaisseurs différentes, l'absorbance a été normalisée pour une épaisseur de 100 μm . Après 80 h d'irradiation, l'évolution de l'absorbance devient linéaire. Dans ce domaine, l'absorbance du composite EVA / Pechini augmente plus rapidement que celle du composite EVA / Voie Solide, elle-même étant plus rapide que celle du composite EVA / SN-F5. Les films contenant des particules voient également leur densité optique à 250 nm augmenter plus rapidement que celle du film d'EVA seul. L'analyse de ces courbes est complexe et révèle l'importance qu'il y a de considérer en détail les phénomènes de propagation de lumière dans ces milieux diffusants. Nous y reviendrons au chapitre IV.

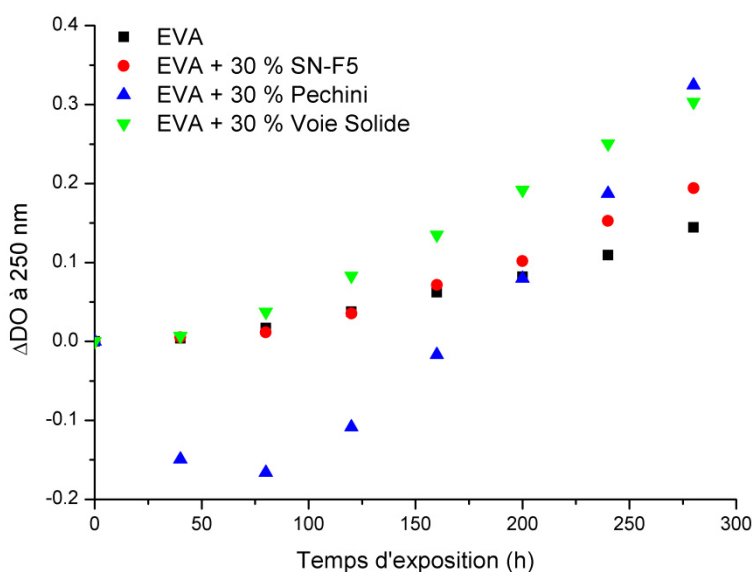


Figure III.23 : Evolution de la densité optique à 250 nm au cours de la photo-oxydation en SEPAP 12/24

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges avant vieillissement des films étudiés sont présentés à la Figure III.24.

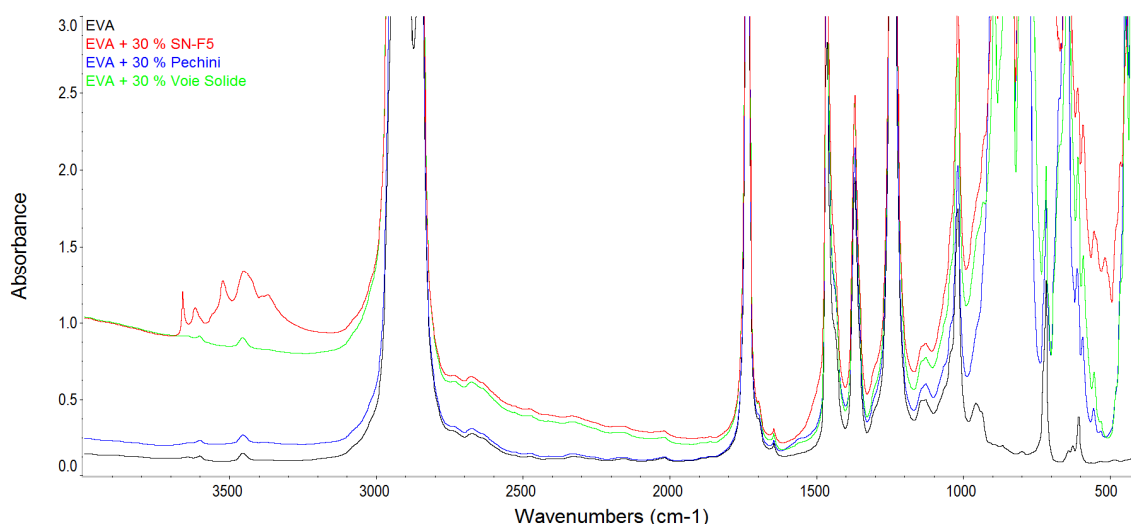


Figure III.24 : Spectres infrarouges en transmission des échantillons chargés avec les particules synthétiques et SN-F5

On retrouve les bandes d'absorption caractéristiques des modes de vibration des charges synthétiques ainsi que celles de l'EVA, sans altération des fréquences associées aux modes de vibration des différentes espèces. On constate qu'à l'image de la charge commerciale, les particules Voie Solide provoquent une remontée de la ligne de base aux grands nombres d'ondes. Ce phénomène est beaucoup moins prononcé dans le cas du film chargé avec les particules Pechini. Cette différence est liée, là encore, aux effets de diffusion de la lumière.

Les cinétiques de photo-oxydation des différents films sont représentées en Figure III.25. Les vitesses de photo-oxydation de l'échantillon d'EVA et du composite EVA / SN-F5 sont comparables à celles présentées à la Figure III.8.

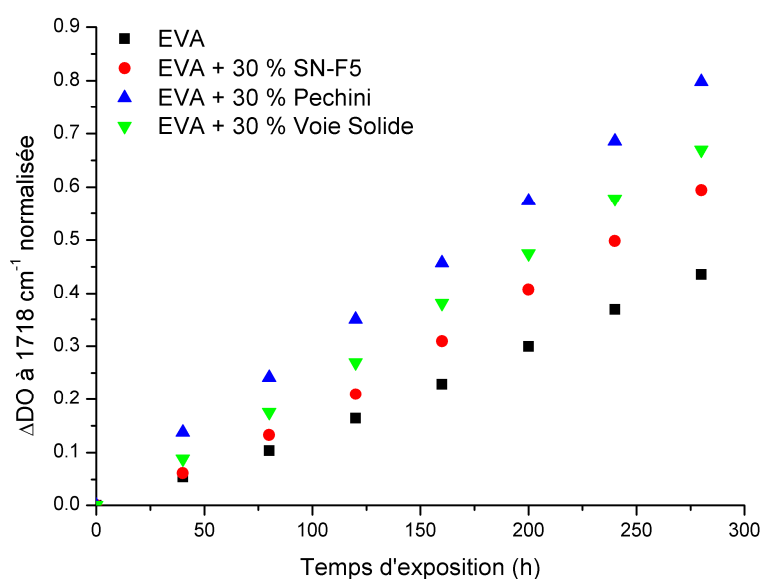


Figure III.25 : Evolution de l'absorbance à 1718 cm⁻¹ en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24

Les vitesses d'oxydation des films contenant les charges synthétiques sont en revanche plus importantes. Cela est cohérent avec les tendances observées en spectroscopie UV-visible. Ces charges n'étant pas dopées, elles n'absorbent pas le rayonnement UV et ne peuvent donc pas contribuer à l'effet de filtration.

Les bandes d'absorptions des principaux produits d'oxydation ont été représentées en fonction de la bande d'absorption des acides à 1718 cm^{-1} sur la Figure III.26, pour chaque échantillon photo-oxydé en SEPAP 12/24. On constate qu'il n'y a pas de différence notable entre les différents échantillons. Cela démontre que la présence des charges, qu'elles soient synthétiques ou commerciales, n'a pas d'influence sur le mécanisme d'oxydation photochimique de l'EVA. L'augmentation systématiquement de la vitesse d'oxydation du polymère en leur présence a donc une autre cause, liée très certainement à une différence de propagation de la lumière dans ces milieux (absorption, diffusion).

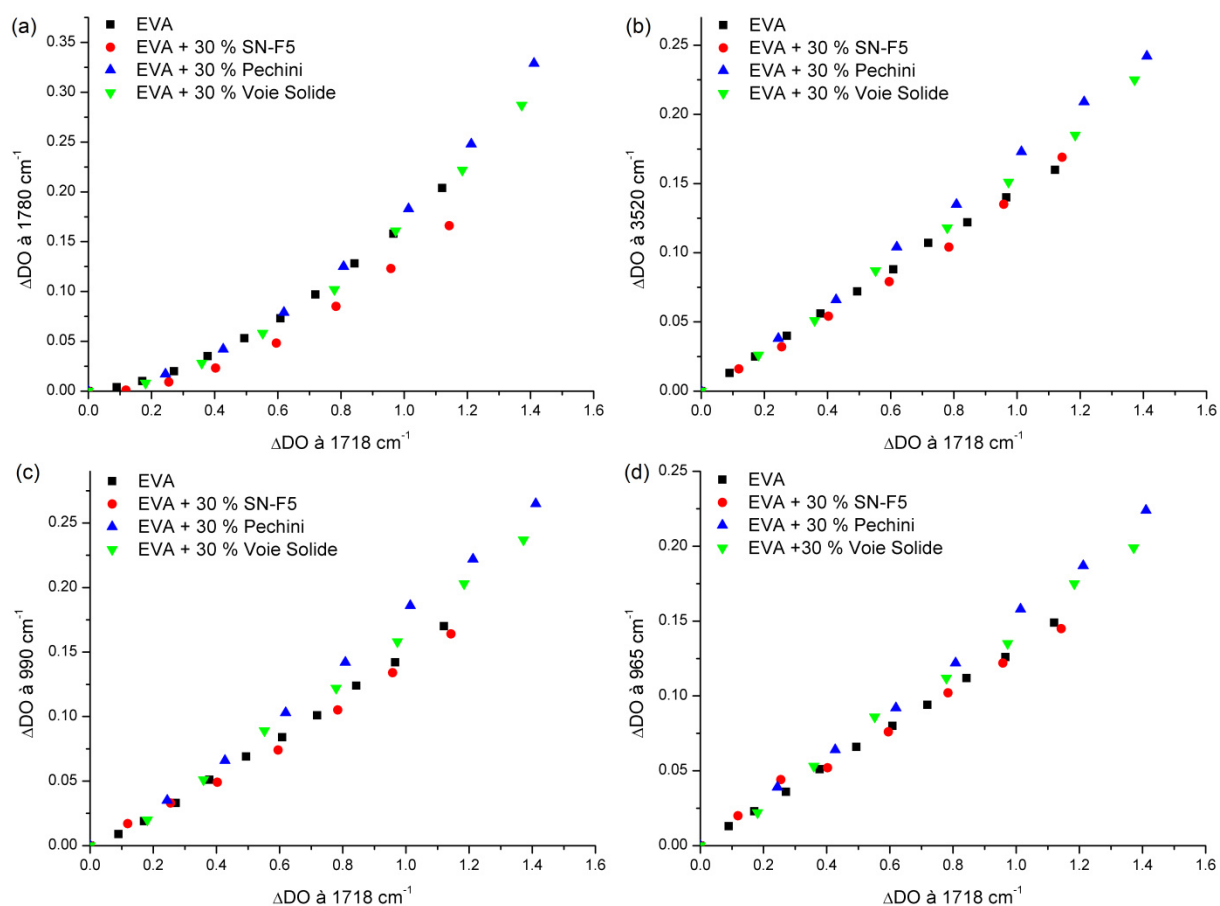


Figure III.26 : Evolution des principaux produits de photo-oxydation : lactones (a), alcools (b), vinyle (c) et vinylène (d) en fonction de l'évolution des acides

III. CONCLUSION

L'étude menée et rapportée dans ce chapitre nous a permis de montrer un ensemble de points importants que nous pouvons résumer ainsi:

- Le mécanisme de photooxydation de l'EVA à 18 % en masse d'acétate de vinyle sous irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 295 nm intervient suivant deux voies : l'une met en jeu l'oxydation des carbones secondaires des groupements méthylène de chaîne, l'autre met en jeu l'oxydation des carbones tertiaires en position α des fonctions acétates. Différents photoproduits sont formés, acides carboxyliques, esters, lactones, alcools, composés insaturés de type vinylène et vinyle. La formation de certains de ces produits peut être accompagnée de coupures de chaînes (acides), de réticulations (esters). La photooxydation de l'EVA s'accompagne également d'un décalage de l'absorption du polymère vers les plus grandes longueurs d'onde, avec un glissement de plusieurs dizaines de nanomètres.

- Le photovieillissement des composites EVA / SN-F5 réalisé sous irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 295 nm permet de montrer que les mêmes mécanismes sont mis en jeu. En revanche, on observe des différences notables en ce qui concerne les cinétiques d'oxydation de l'EVA : ainsi, l'EVA se photooxyde plus rapidement en présence qu'en absence des charges luminescentes, ce constat étant effectué pour des quantités d'EVA normalisées. Des films composites de 100 et de 50 μm chargés à 10, 20 et 30 % en masse ont également été exposés : plus le taux de charge augmente et plus la vitesse d'oxydation est grande. L'incorporation de charges luminescentes qui absorbent dans l'UV avait un double intérêt : agir comme filtre interne capable de protéger l'EVA de la photodégradation et émettre des photons utiles pour la conversion solaire. L'effet de filtre interne n'a pas été démontré dans les précédentes expériences, cependant une augmentation de l'épaisseur des films devrait en principe exalter les propriétés de filtre interne de la charge. La caractérisation des profils d'oxydation dans des films plus épais (850 μm) permet de mettre en évidence l'effet de filtre interne des charges, pour des distances à la face exposée supérieures à 200 μm .

- Les propriétés de luminescence des charges sont affectées par la photooxydation du composite : ainsi on observe, sous excitation à 254 nm, une diminution de l'intensité de luminescence dans la zone du film exposée au rayonnement lumineux. Ce phénomène s'explique assez bien par une absorption de plus en plus marquée du polymère à 254 nm au fur et à mesure qu'il photo-vieillit. La perte de luminescence à cette longueur d'onde n'a à

priori pas de conséquence directe sur les propriétés de conversion du film composite dans le cadre de l'application visée (UV solaire $\lambda > 295$ nm).

- La présence de 30 % de SN-F5 dans un film de composite EVA / SN-F5 d'épaisseur 100 μm est responsable d'une absorption apparente d'environ 50 % du rayonnement à $\lambda < 330$ nm (et près de 40 % à 365 nm), ce qui réduirait le taux de lumière incidente absorbée par l'EVA. Malgré cela, l'EVA s'oxyde plus rapidement en présence des charges que sans, ce qui tend à montrer un effet inducteur de la charge sur la dégradation de l'EVA. Nous avons donc cherché à savoir quelle était l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la vitesse de dégradation de l'EVA dans le composite. La comparaison de l'évolution des cinétiques d'un même type d'échantillon sous irradiation aux différentes longueurs d'onde est difficile à effectuer, car le mécanisme de photooxydation est différent entre irradiations à grandes longueurs d'onde et irradiation à $\lambda > 295$ nm : en effet, sous irradiation aux plus grandes longueurs d'onde, les cétones peuvent s'accumuler, du fait qu'elles n'absorbent pas le rayonnement incident et que les réactions de type Norrish ne peuvent se produire. Ceci est également observable en conditions d'oxydation thermique. Quoiqu'il en soit, les mécanismes d'oxydation ne sont pas modifiés par la charge, et on observe que les vitesses de photooxydation de l'EVA sont identiques, en présence ou en absence de charge, pour des irradiations effectuées à $\lambda > 455$ nm et que sous irradiation à 365 nm, la charge n'induit qu'une faible dégradation. L'effet inducteur de dégradation de l'EVA joué par la charge SN-F5 semble donc lié à l'absorption de lumière par la charge.

- Le comportement des composites EVA / SN-F5 a ensuite été comparé à celui des composites obtenus avec les charges synthétiques EVA / Pechini et EVA / Voie Solide. On n'observe pas de différences de mécanismes d'oxydation en fonction des différentes charges. Les charges synthétiques présentent un pouvoir pro-dégradant plus important que les particules commerciales, alors qu'a priori elles n'absorbent que faiblement le rayonnement incident. Les charges Pechini présentent un problème de pureté. Malgré le traitement thermique à haute température qu'elle a subi, cette charge possède toujours des résidus carbonés piégés dans ses pores. Ces résidus pourraient être à l'origine de l'accélération de l'oxydation de l'EVA. N'ayant observé aucune bande d'absorption infrarouge attribuable à ces résidus, il est toutefois difficile de statuer sur leur véritable implication dans le mécanisme d'oxydation du polymère.

Une caractéristique commune à tous les films composites étudiés est leur capacité à diffuser la lumière. A notre connaissance, cette propriété n'est jamais prise en compte lors des essais de vieillissement photochimique des polymères. Nous étudierons ce paramètre plus en détail au chapitre IV afin de déterminer s'il peut influencer la vitesse de photo-oxydation du polymère d'un film composite.

CHAPITRE IV :

Propagation de la lumière dans les matériaux composites

Le chapitre précédent a permis de mettre en avant le caractère pro-dégradant en condition de photooxydation des particules micrométriques de SAO, qu'elles soient luminescentes ou non. Parmi les points restant à éclaircir sur ce volet, le caractère diffusant des particules et l'impact que cette propriété peut avoir sur la dégradation photochimique de la matrice polymère dans le composite EVA / SAO, ont particulièrement retenu notre attention.

Ce chapitre est donc consacré à l'analyse des conditions de diffusion de la lumière par des particules dans un matériau composite. Il convient de noter ici que la résolution d'un tel problème requiert en principe la détermination complète des équations de diffusion photonique, ce qui s'avère être une tâche particulièrement ardue. Cette complexité s'exprime avec d'autant plus d'acuité si on souhaite tenir compte dans les équations des effets induits par l'absorption, la conversion de la lumière par les particules et la propagation de la luminescence / phosphorescence au sein du composite. L'approche préliminaire que nous avons adoptée dans ce travail exploratoire a, de fait, impliqué un certain nombre d'approximations de sorte à rendre le problème abordable et permettre, avec les outils à disposition, de déterminer quelques ordres de grandeur pertinents à partir desquels un certain nombre de conclusions ont pu être formulées.

I. INTRODUCTION

I.1. Photodégradation des composites

La dégradation photochimique des matériaux composites à base de polymères a largement été étudiée dans le passé, mais on observe depuis une dizaine d'années un regain d'intérêt pour l'étude du comportement photochimique des composites, en raison notamment du développement des nanocomposites. Les premiers travaux publiés sur les nanocomposites ont porté sur des systèmes associant polyoléfines et argiles modifiées [125-127]. Ces nanocomposites possèdent de très bonnes propriétés fonctionnelles, ceci pour des taux de charges relativement faibles. Ainsi, les propriétés mécaniques, les propriétés barrières sont améliorées, et le bon comportement au feu de ces matériaux permet d'envisager de nouvelles applications.

En revanche, les études publiées montrent que la durabilité de ces propriétés se trouve altérée par une sensibilité accrue au vieillissement photochimique de ces nanocomposites par rapport aux matrices polymères de base (voir par exemple [128-133]). Ainsi, une augmentation de la

vitesse de photooxydation du polymère dans le nanocomposite est observée dans de nombreux cas. Les paramètres responsables de la sensibilité des nanocomposites au photovieillissement oxydant ont été identifiés : adsorption des stabilisants par les nanocharges, présence d'impuretés métalliques dans les charges d'origine naturelle, réactivité intrinsèque des agents d'intercalation, sont les paramètres essentiels.

On peut également citer, pour d'autres types de nanocomposites, les propriétés photocatalytiques bien connues de TiO_2 et de ZnO , [133,134], l'échauffement local lié à la forte absorption lumineuse de la charge (nanotubes de carbones) [111] ou la formation de défauts à l'interface polymère matrice formant des sites préférentiels de l'oxydation [135].

Si ces paramètres peuvent être actuellement considérés comme bien connus, l'analyse des résultats de la littérature montre qu'un aspect n'est pas pris en compte dans les études du comportement photochimique, non seulement des composites, mais également des polymères semi-cristallins. A notre connaissance, en effet, aucune étude ne s'intéresse à la propagation de la lumière dans ces matériaux et aux conséquences que cette propriété peut avoir sur la dégradation photochimique de la matrice polymère.

Quelle que soit la nature du chromophore responsable de l'amorçage de la photodégradation d'un polymère, l'absorption est bien évidemment l'un des facteurs qui contrôlent la vitesse de dégradation. Les réactions photochimiques, photolyse (en absence de dioxygène) ou photooxydation, se produisent avec une vitesse qui dépend de l'intensité lumineuse absorbée.

Rappelons que l'intensité lumineuse I_a absorbée par un milieu purement transparent (donc non diffusant et non réfléchissant) résulte de la différence entre l'intensité du faisceau incident I_0 et l'intensité transmise I_t ; toutes ces grandeurs dépendant bien sûr de la longueur d'onde du rayonnement. On relie ces grandeurs au trajet optique L de la lumière dans le matériau (son épaisseur dans le cas présent) et au coefficient d'absorption α de l'espèce chromophore, par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha L} \quad \text{Equation IV.1}$$

Avec $I_t(\lambda)$: Intensité de lumière transmise (W m^{-2})

$I_0(\lambda)$: Intensité de lumière incidente (W m^{-2})

α : Coefficient d'absorption (m^{-1})

L : longueur du trajet optique (m)

Un matériau composite polymère/charge minérale est potentiellement diffusant. Pour cette raison, le trajet optique de la lumière ne peut être assimilé simplement à l'épaisseur L de matière traversée. On conçoit dès lors qu'il soit important de définir cette grandeur si on s'intéresse à l'impact de la lumière sur la vitesse de phototransformation de la composante polymérique du matériau composite.

I.2. Composites EVA / $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

Dans le chapitre précédent, nous avons remarqué que la présence des charges modifiait considérablement les propriétés optiques du film composite en induisant une rétrodiffusion non négligeable du spectre visible. Cette fraction de lumière ne peut atteindre la couche active de la cellule solaire et est donc perdue pour la conversion photovoltaïque.

D'une manière générale, les propriétés optiques d'un composite dépendent non seulement de la nature des matériaux utilisés, mais également des dimensions et de la morphologie des particules qu'il contient. Les particules micrométriques sont bien connues pour leur capacité à diffuser la lumière, alors que l'utilisation de nanoparticules suffisamment petites et bien dispersées dans un polymère transparent permet au contraire d'obtenir des matériaux composites transparents [136,137]. Bien que quelques études décrivent la synthèse de nanocristaux de SrAl_2O_4 [138-142], le traitement thermique à haute température nécessaire à l'obtention de la phase cristalline provoque bien souvent l'agglomération de ces cristaux en particules submicroniques. C'est un phénomène auquel nous avons été confrontés dans ce travail et que nous n'avons pas pu surmonter. Il faut noter ici que les méthodes mécaniques traditionnellement mises en œuvre pour réduire la taille des particules de céramiques (broyage par écrasement ou percussion) sont notoirement inadaptées dans le cas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ car ce type de traitement induit un grand nombre de défauts qui altèrent les performances optiques (décalage du maximum d'émission vers les plus basses longueurs d'onde, diminution du temps de persistance de la luminescence [139,143-147], affaiblissement des rendements de conversion [148]).

I.3. Bilan

Les résultats rapportés dans les chapitres précédents concernant la dégradation photochimique des composites, les difficultés d'obtention de nanoparticules de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ bien dispersées et les changements de propriétés optiques induits par une diminution de la taille

des charges inorganiques, nous ont amenés à étudier plus en détail les phénomènes optiques mis en jeu dans nos films composites. L'objectif vers lequel nous tendons est de développer un outil simple et robuste permettant de prévoir la taille optimale des particules à synthétiser pour obtenir le revêtement composite le plus performant.

II. PROPAGATION DE LA LUMIERE DANS LES FILMS COMPOSITES

II.1. Observations initiales

La Figure IV.1 décrit schématiquement l'essentiel des phénomènes optiques relatifs à la propagation de la lumière dans un film composite.

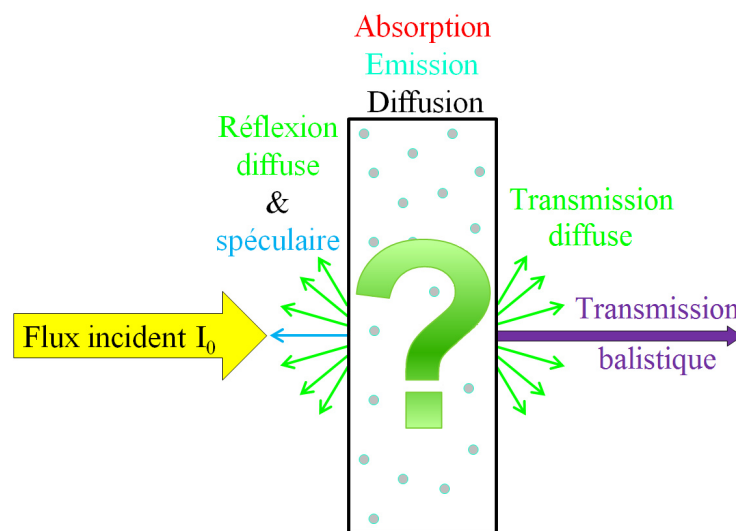


Figure IV.1 : Illustration des phénomènes optiques mis en jeu lors de l'irradiation d'un film composite luminescent

- La première interaction entre le faisceau incident et le film se situe à son interface d'entrée. Celle-ci est constituée de l'air atmosphérique et de la surface du film : une partie du faisceau incident est réfléchi sur cette surface de façons spéculaire et diffuse. La réflexion spéculaire est liée à la nature des deux constituants de l'interface alors que sa contribution diffuse est principalement liée à l'état de surface, notamment sa rugosité.
- La part du faisceau incident n'étant pas réfléchi à l'interface pénètre dans le film. Notons qu'une incidence normale est considérée dans cet exemple de sorte à s'affranchir des effets de réfraction. L'interaction du faisceau avec les particules et la matrice polymère conduit à une extinction plus ou moins prononcée du rayonnement.

- La partie du faisceau ne rencontrant aucune particule est transmise jusqu'à l'interface de sortie. A cette interface se produiront une fois encore des phénomènes de réflexions spéculaire et diffuse, souvent qualifiés de « transmission balistique » et « transmission diffuse ».

Le cœur du problème ici est celui qui conduit à l'extinction du rayonnement. Nous allons en donner dans ce qui suit une brève description, en indiquant les approximations et simplifications auxquelles nous avons dû recourir.

II.2. Diffusion de la lumière par une particule

II.2.1. L'extinction

L'interaction d'un rayonnement lumineux avec une particule conduit à la diminution de son intensité dans sa direction de propagation initiale. Cette diminution, appelée extinction, se compose de deux grandeurs dépendant de la nature de la particule et de son environnement : l'absorption et la diffusion.

L'absorption correspond à une transformation par la particule de l'énergie lumineuse incidente en une autre forme d'énergie (électronique, vibrationnelle...). Dans notre cas l'énergie absorbée conduit à une émission de fluorescence et à une émission de phonons, dans une proportion globalement reflétée par le rendement quantique interne.

La diffusion élastique est quant à elle définie comme le changement de direction des photons au cours de leur propagation avec conservation de leur longueur d'onde.

II.2.2. Les modes de diffusion

La diffusion de la lumière par une particule dépend notamment de son rayon (R) et de la longueur d'onde du rayonnement incident (λ) :

- Lorsque la taille de la particule est grande devant la longueur d'onde, $R \gg \lambda$: la diffusion peut être décrite par les concepts de l'optique géométrique (diffraction, réfraction, réflexion).
- Lorsque la taille de la particule est très petite devant la longueur d'onde, $R \ll \lambda$: la diffusion peut être décrite par la théorie de Rayleigh, s'appliquant particulièrement aux molécules et aux nanoparticules.

- Lorsque la taille de la particule est intermédiaire, la diffusion doit être décrite par des théories plus complexes, comme la théorie de Mie. L'utilisation de cette théorie pour les particules de très petites tailles permet de retrouver les résultats obtenus avec la théorie de Rayleigh et son utilisation pour les particules de plus grande taille vérifie les résultats obtenus en optique géométrique.

II.2.3. La diffusion de Mie

II.2.3.1. Principe

La théorie de Mie, ou solution de Lorenz-Mie, est une solution particulière aux équations de Maxwell. Cette théorie décrit la diffusion de la lumière par des particules sphériques constituées d'un matériau homogène et isotrope [149]. De nombreux programmes informatiques existent afin de modéliser la diffusion de lumière par une particule sphérique dont les caractéristiques sont connues. Dans la suite de ce chapitre nous utiliserons le logiciel libre *MiePlot* [150] basé sur l'algorithme développé par Bohren et Huffman [151].

II.2.3.2. Modélisation

Le composite luminescent, à base d'EVA et de la charge luminescente SN-F5 étudiée dans le cadre de cette thèse, est un matériau complexe dont la modélisation complète nécessite l'utilisation d'outils performants et requiert des connaissances poussées dans le domaine de l'optique, et particulièrement celui de la diffusion de la lumière. L'utilisation de *MiePlot* permettra simplement de mieux appréhender les phénomènes de diffusion de la lumière par une particule dans un environnement donné. Une fois le comportement d'une particule identifié, nous pourrons, à l'aide d'approximations, calculer le comportement moyen de la lumière dans un film composite. Dans un souci de simplification, le film sera considéré ici comme non-absorbant, c'est-à-dire que nous ne considérerons pas l'absorption du rayonnement par les charges. Dans le cas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, il s'agit essentiellement des photons de longueur d'onde inférieure à 450 nm (voir Figure II.20). Le calcul ne nous permettra donc pas d'accéder aux effets induits par la conversion de cette lumière et notamment à la génération et la propagation de la luminescence / phosphorescence dans le matériau. En revanche, le calcul devrait nous permettre d'estimer le parcours moyen du rayonnement dans le composite en fonction de sa longueur d'onde et d'en déduire de possibles conséquences sur le comportement photochimique du matériau.

II.2.3.3. Paramètres de calcul

L'objectif que nous poursuivons dans ce travail n'est pas d'obtenir une description parfaitement rigoureuse de notre système, mais simplement de comprendre l'influence des différents paramètres (tailles, concentration de particules, longueur d'onde...) sur les propriétés optiques d'un film composite. Nous allons donc considérer, dans cette approche préliminaire, des particules et une matrice ayant des caractéristiques idéales, mais aussi proches que possible de la réalité.

Les particules commerciales SN-F5 utilisées pour la réalisation de nos films composites ont un diamètre apparent moyen de 7 μm (mesuré par granulométrie laser), et des morphologies et états de surface assez variées (cf. chapitre II). La théorie de Mie permet d'apporter une résolution à la problématique de la diffusion pour des particules parfaitement sphériques, les résultats obtenus seront donc une première approximation.

L'indice de réfraction complexe du matériau doit également être connu et ceci est fonction de la longueur d'onde. SrAl_2O_4 est un matériau biréfringent, ce qui signifie qu'il possède des indices de réfraction différents en fonction de la direction de propagation et l'état de polarisation de la lumière. Ces indices sont compris entre 1,638 et 1,656 à $\lambda = 632 \text{ nm}$. Malheureusement nous ne connaissons pas l'évolution de ces indices avec la longueur d'onde [152]. La théorie de Mie nécessite un matériau isotrope et SrAl_2O_4 n'entrant pas dans ce critère du fait de sa biréfringence, nous avons décidé d'attribuer aux particules considérées l'indice le plus élevé, soit 1,656. Ce choix conduira à une majoration des phénomènes de diffusion.

Cet indice s'avère être très proche de l'indice de réfraction ordinaire du carbonate de calcium CaCO_3 (forme calcite) à 632 nm, qui est une charge très utilisée dans les polymères. La variation de cet indice de réfraction avec la longueur d'onde pour cette charge est connue (Figure IV.2). Nous avons considéré que les particules de SrAl_2O_4 pouvaient, en première approximation, posséder l'indice de réfraction ordinaire de la calcite. Comme nous ne souhaitons connaître que l'influence de la diffusion de la lumière, nous considérerons ici comme non opérante la composante complexe de l'indice de réfraction, qui rend-compte essentiellement des propriétés d'absorption du matériau.

L'EVA est un matériau bien connu et son indice de réfraction réel est représenté en Figure IV.2 [153].

Nous avons donc décrit le matériau d'étude : une particule sphérique d'indice de réfraction identique à l'indice de réfraction ordinaire de la calcite, dans un environnement d'EVA.

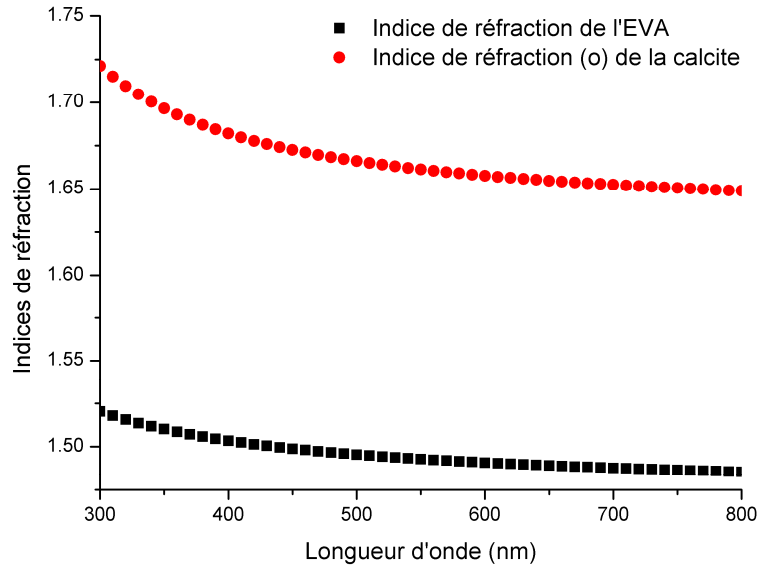


Figure IV.2 : Indices de réfraction réel de l'EVA et ordinaire réel de la calcite, calculés d'après [153,154]

II.2.4. Paramètres de la diffusion

II.2.4.1. Section efficace de diffusion

La section efficace est une grandeur traduisant la capacité d'une particule à absorber ou à diffuser le rayonnement incident. La section efficace de diffusion $\sigma_{\text{diff}}(\lambda)$ (exprimée en m^2) est définie comme la surface plane qui placée perpendiculairement au faisceau incident intercepte une quantité d'énergie égale à celle diffusée par la particule dans toutes les directions de l'espace (4π stéradians). Cette section correspond donc à la surface réelle d'interaction de la lumière avec la particule telle que :

$$\sigma_{\text{diff}}(\lambda) = \frac{P_{\text{diff}}(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{Equation IV.2}$$

Avec $P_{\text{diff}}(\lambda)$: Puissance lumineuse diffusée dans tout l'espace (W)

$I_0(\lambda)$: Intensité lumineuse incidente (W m^{-2})

Cette grandeur dépend de multiples paramètres (taille de la particule, état de surface, indice de réfraction, longueur d'onde du rayonnement incident...). Elle ne doit pas être confondue avec la section géométrique réelle de la particule.

Comme l'illustre la Figure IV.3, la lumière sera plus ou moins interceptée par la particule en fonction sa taille, pour ensuite être dispersée dans toutes les directions de l'espace.

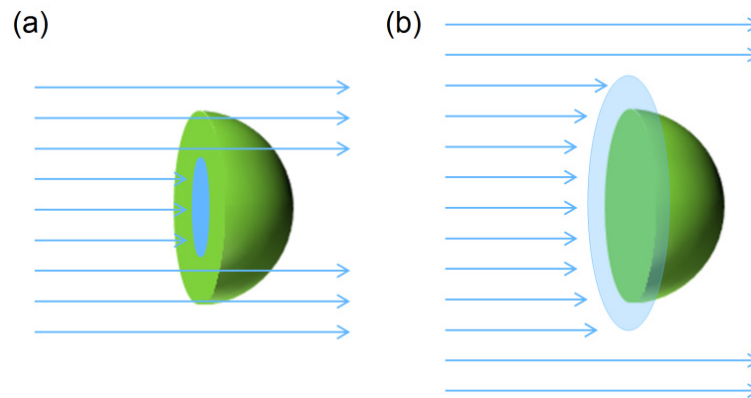


Figure IV.3 : Illustration de la section efficace de diffusion (section bleu) pour une particule (vert) : de petite taille (a) ou de grande taille (b) devant la longueur d'onde du rayonnement incident

La section efficace de diffusion a été calculée en fonction de la longueur d'onde pour différentes tailles de particule en utilisant *MiePlot*. Les résultats sont présentés à la Figure IV.4. On observe une décroissance rapide de la section efficace de diffusion avec la diminution de la taille de la particule considérée. Il est intéressant de noter que cette grandeur est fortement dépendante de la longueur d'onde dans le cas des nanoparticules, avec une différence de près de deux ordres de grandeurs entre 300 et 800 nm (c'est ce même phénomène qui est responsable en particulier de la coloration bleue du ciel). Dans le cas des grosses particules la variation est assez limitée avec des valeurs de section efficace comprises entre 70 et 100 μm^2 pour une particule de 3,5 μm de rayon (valeur du rayon moyen des particules de la charge SN-F5) (cette invariance de la quantité de lumière diffusée avec la longueur d'onde explique par exemple la couleur blanche apparente du brouillard ou d'un verre de lait (suspension de particules micrométriques)).

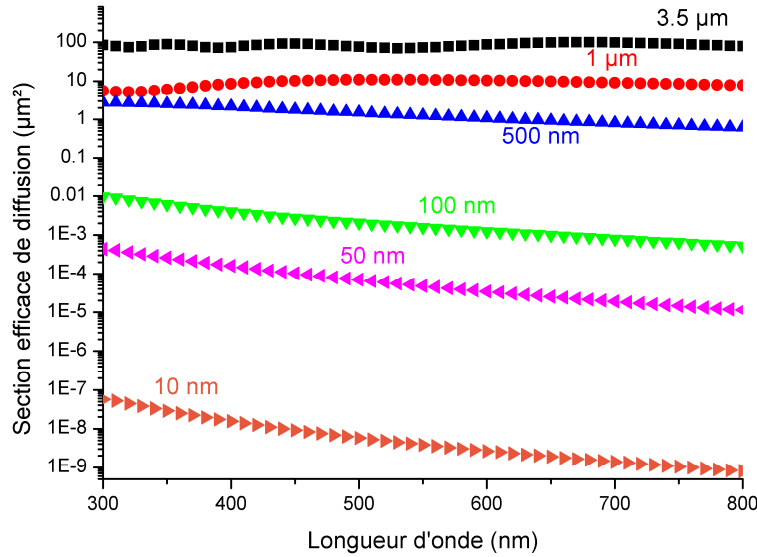


Figure IV.4 : Section efficace de diffusion en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons de particule

II.2.4.2. Efficacité de diffusion

L'efficacité de diffusion $Q_{\text{diff}}(\lambda)$ est définie comme étant le rapport entre la section efficace de diffusion et la section géométrique de la particule (cas des particules sphériques).

$$Q_{\text{diff}}(\lambda) = \frac{\sigma_{\text{diff}}(\lambda)}{\pi.R^2} \quad \text{Equation IV.3}$$

Avec $\sigma_{\text{diff}}(\lambda)$: Section efficace de diffusion (m^2)

R : Rayon de la particule (m)

La Figure IV.5 présente les variations de l'efficacité de diffusion en fonction de la longueur d'onde (300-800 nm) pour différentes tailles de particule. On peut observer que dans ce domaine de longueur d'onde l'efficacité pour les particules micrométriques est toujours supérieure à l'unité. En fait, avec l'augmentation de la taille des particules, l'optique géométrique prend de plus en plus d'importance dans les phénomènes de diffusion et la quasi majorité de la lumière diffusée est déviée par réfraction (section efficace diffusée par réfraction égale à 1 fois la section réelle de la particule) et par diffraction (section efficace diffusée par diffraction égale à 1 fois la section réelle de la particule). Les autres phénomènes de diffusion étant négligeables, l'efficacité de diffusion tend alors vers 2 pour les plus grosses particules [155]. On peut également observer sur la Figure IV.5 qu'avec la diminution de la

taille des particules en dessous de 100 nm de rayon, l'efficacité de diffusion est toujours inférieure à l'unité. De plus, l'efficacité de diffusion décroît d'autant plus avec la diminution de la taille des particules que la longueur d'onde est importante (interaction onde électromagnétique/milieu diélectrique uniquement dépendant de la nature des deux constituants).

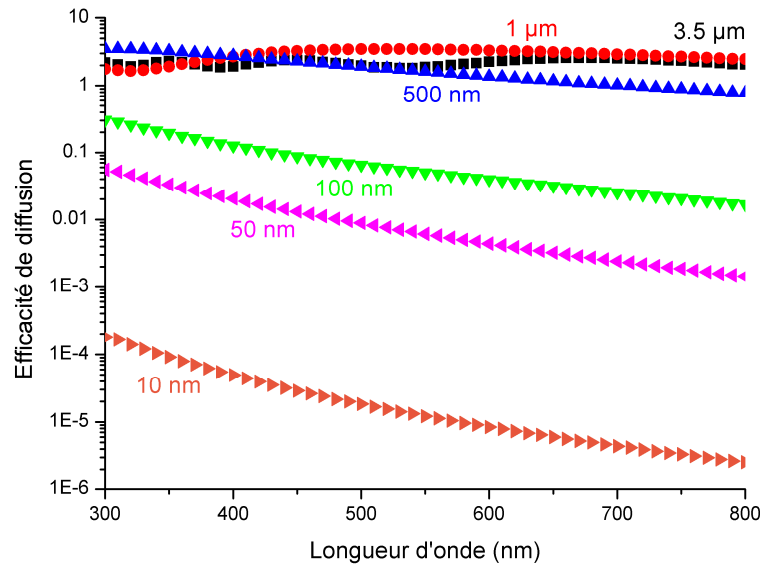


Figure IV.5 : Efficacité de diffusion en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons de particules

II.2.4.3. Fonction de phase

La fonction de phase permet de déterminer la probabilité qu'un photon d'être diffusé dans chaque direction de l'espace. Cette fonction s'exprime sous forme d'une intégrale sur 4π stéradians et elle est généralement normalisée à l'unité. On calcule généralement la fonction de phase d'une particule pour un rayonnement incident polarisé perpendiculairement et parallèlement au plan d'incidence, car les directions de diffusion varient avec l'état de polarisation de la lumière. Ce phénomène est particulièrement important pour les petites particules, comme l'illustre la Figure IV.6. Sur la Figure IV.6a on retrouve les fonctions de phases en 2D représentées sur un diagramme polaire pour des faisceaux incidents polarisés parallèlement, perpendiculairement et non-polarisé. L'angle de 0° correspond à la direction du rayonnement incident. Ces figures en deux dimensions sont des coupes dans le plan d'incidence des figures de diffusion 3D décrites à la Figure IV.6b. On constate, sur l'exemple d'une particule de 10 nm de rayon, que la diffusion est nulle dans la direction du champ électrique E pour un rayonnement polarisé linéairement (parallèlement ou perpendiculairement). La figure de diffusion est globalement symétrique par rapport à la

direction de propagation du rayonnement incident si celui-ci n'est pas polarisé (il y a donc autant de diffusion vers l'avant que vers l'arrière). Pour simplifier le problème, nous ne représenterons par la suite que les fonctions de phase correspondant à un rayonnement incident non-polarisé.

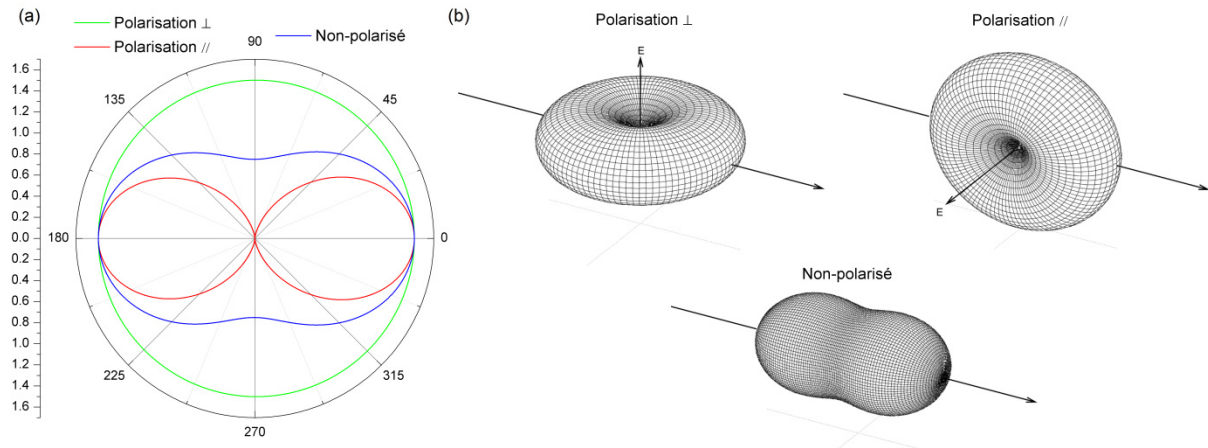


Figure IV.6 : Fonction de phase en fonction de la polarisation du faisceau incident à 632 nm ($R = 10$ nm)
(a) et fonction de phase 3D (illustration qualitative) (b)

Sur la Figure IV.7 ont été tracées les fonctions de phase à 632 nm pour des particules de différents rayons. Les valeurs ont été normalisées par la valeur de la fonction à 0° afin de mettre en évidence l'impact de la taille des particules sur l'asymétrie de diffusion. On observe effectivement que plus la particule est petite, plus la diffusion est symétrique. On tend vers une diffusion de Rayleigh pour une particule de 10 nm de rayon. Pour les plus grosses particules, la fraction diffusée vers l'arrière est si faible en comparaison de la diffusion vers l'avant, qu'il est impossible de distinguer sa contribution. Enfin, il apparaît clairement que l'angle formé par la diffusion avant diminue lorsque la taille des particules augmente. Cette dernière propriété aura des conséquences importantes dans le cas de l'étude que nous menons, puisque plus la lumière sera déviée par diffusion, plus le trajet optique moyen sera important dans le film composite. Cette hypothèse doit bien entendu prendre en compte la rétrodiffusion ainsi que les diffusions ultérieures qui peuvent diminuer la quantité de lumière sortant du composite.

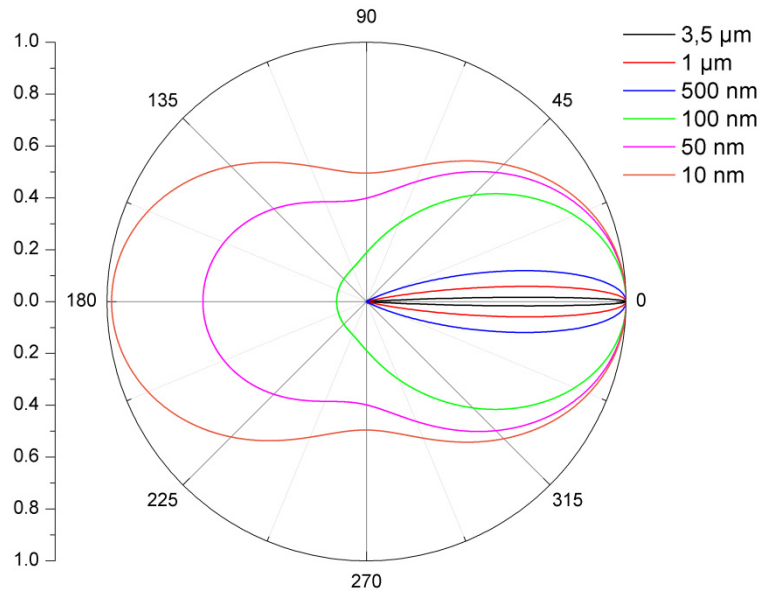


Figure IV.7 : Fonction de phase normalisée à 0° pour différents rayons de particules à $\lambda = 632$ nm

II.2.4.4. Facteur d'asymétrie

Le facteur d'asymétrie g permet de déterminer la quantité de lumière diffusée vers l'avant et vers l'arrière. Ce facteur est défini comme la moyenne du cosinus de l'angle de diffusion et sa valeur est donc comprise entre -1 et 1, de sorte que pour $g > 0$, la diffusion est majoritairement dirigée vers l'avant (direction du faisceau incident), alors que pour $g < 0$, la diffusion est principalement dirigée vers l'arrière (rétrodiffusion). Pour $g = 0$, la diffusion est symétrique, c'est à dire qu'autant de lumière est diffusée vers l'avant que vers l'arrière.

La Figure IV.8a représente les variations du facteur d'asymétrie en fonction de la longueur d'onde, pour différents rayons de particules. La longueur d'onde n'a que peu d'influence sur ce paramètre pour des particules micrométriques et sub-micrométriques jusqu'à $R = 500$ nm. En revanche, pour des particules de plus faible rayon, le facteur d'asymétrie décroît rapidement quand la longueur d'onde augmente. Ce phénomène est particulièrement sensible pour la particule de rayon 100 nm, et le facteur d'asymétrie diminue alors de 0,8 à 0,24 dans le domaine de longueurs d'onde considéré (de 300 à 800 nm). Avec la diminution de la taille des particules jusqu'aux dimensions nanométriques ($R = 50$ nm), le facteur d'asymétrie tend vers 0 aux grandes longueurs d'onde (800 nm). Pour des particules de rayon $R = 10$ nm la diffusion est symétrique et correspond à la diffusion de Rayleigh. A ces dimensions, la morphologie de la nanoparticule n'a plus beaucoup d'influence sur ses propriétés de diffusion et, pour un même état de polarisation, seule l'intensité diffusée sera modifiée avec la taille de la nanoparticule.

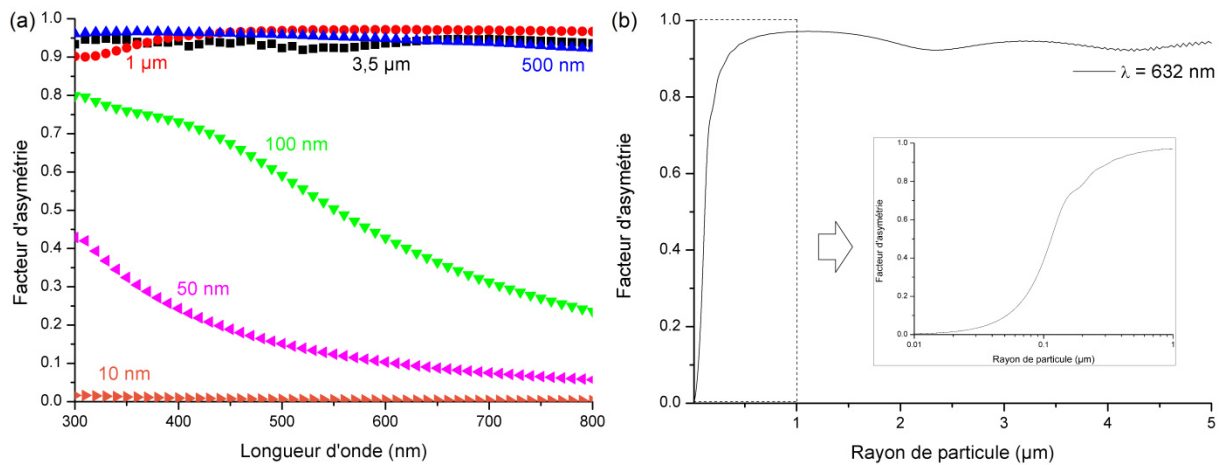


Figure IV.8 : Facteur d'asymétrie en fonction de la longueur d'onde pour différents rayons de particule (a) et en fonction du rayon à $\lambda = 632$ nm des particules de SrAl_2O_4 (b)

La Figure IV.8b représente l'évolution du facteur d'asymétrie en fonction de la taille des particules de SrAl_2O_4 à $\lambda = 632$ nm. Comme attendu, ce facteur est proche de 1 pour les particules micrométriques, confirmant la tendance qu'ont les particules dans cette gamme de taille à diffuser vers l'avant. Le facteur diminue très rapidement pour des rayons inférieurs à 400 nm, comme le montre le zoom en encart. Ce facteur est intéressant et important puisqu'il indique la direction préférentielle de diffusion par une particule sans avoir à tracer la fonction de phase. Ce critère sera utilisé par la suite pour la description de la diffusion dans un composite.

II.2.4.5. Bilan

Ces différents calculs donnent des indications précieuses sur l'influence de la taille des particules et de la longueur d'onde du rayonnement incident sur les différentes grandeurs caractérisant la diffusion de la lumière par une particule sphérique seule. Retenons que:

- Pour ce qui concerne l'efficacité de diffusion : les particules micrométriques diffusent plus de lumière que les nanoparticules. Cette efficacité est fortement dépendante de la longueur d'onde pour les particules de diamètres inférieures au micromètre.
- Pour ce qui concerne la fonction de phase et le facteur d'asymétrie : la lumière est majoritairement diffusée vers l'avant pour les particules micrométriques, et de manière symétrique pour les particules de très petites dimensions. Ces dernières ont la particularité de polariser le rayonnement diffusé dans des directions orthogonales à

celle du rayonnement incident. L'évolution de la symétrie (et de la polarisation) du rayonnement diffus avec la diminution de la taille des particules est progressive mais inhomogène avec la longueur d'onde (cf. Figure IV.8a).

Ces deux caractéristiques de la diffusion, efficacité et direction, sont essentielles à la description de la diffusion dans un milieu diffusant et particulièrement dans un film composite.

II.3. Propagation de la lumière dans les composites

Nous proposons dans cette partie une approche préliminaire pour appréhender les différentes grandeurs caractéristiques de la transmission de la lumière à travers un matériau diffusant. A l'aide de ces grandeurs nous pourrions calculer le trajet optique moyen de la lumière dans un composite idéal.

Nous considérerons ce composite idéal comme formé d'EVA et de particules sphériques mono-disperses. Leur caractéristiques ont été décrites précédemment (absorption, indice de réfraction...). La densité de la matrice est de 0,935 et celle des particules de 3,554 (densité théorique de SrAl_2O_4 [152]). Les composites considérés sont chargés à 30 % en masse de particules (soit un peu plus de 10 % en volume).

II.3.1. Extinction du faisceau collimaté

Il est bien connu que la décroissance I/I_0 de l'intensité d'un faisceau collimaté lors de sa propagation au travers d'un milieu purement absorbant peut être décrite par la loi de Beer-Lambert (Equation IV.1). La décroissance de l'intensité d'un tel faisceau au travers d'un milieu diffusant met en jeu l'absorption et la diffusion (extinction). Cette décroissance est alors décrite par une forme générale de la loi de Beer-Lambert selon:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\rho \sigma_{\text{ext}}(\lambda)L} \quad \text{Equation IV.4}$$

Avec ρ : concentration volumique de particules (m^{-3})

$\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$: section efficace d'extinction (m^2)

L : épaisseur de matière traversée (ici l'épaisseur du film composite) (m)

La section efficace d'extinction est égale à la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion de la particule considérée. Notons que cette relation n'est valable que dans l'hypothèse où chaque particule diffuse comme si elle était seule dans le milieu.

II.3.2. Régimes de transport

II.3.2.1. Libre parcours moyen de diffusion

On distingue différents régimes de transport de la lumière dans les milieux diffusants à l'aide du libre parcours moyen de diffusion l_s (exprimé en mètres) défini par:

$$l_s(\lambda) = \frac{1}{\rho \sigma_{\text{diff}}(\lambda)} \quad \text{Equation IV.5}$$

Cette grandeur peut être interprétée comme étant la distance moyenne entre deux événements de diffusion. On distingue alors trois régimes de transport de la lumière au travers d'un milieu diffusant en fonction de cette grandeur :

- Si $L \ll l_s$, le régime est dit balistique : le faisceau est transmis dans sa direction de propagation sans aucune perte d'énergie par diffusion.
- Si $L \approx l_s$, le régime de diffusion est dit simple : chaque particule provoque en moyenne un événement de diffusion.
- Si $L \gg l_s$, le régime est dit de diffusion multiple : la transmission du faisceau implique de multiples événements de diffusion. L'intensité transmise du faisceau collimaté est faible, voire nulle.

La Figure IV.9 représente l'évolution du libre parcours moyen de diffusion en fonction de la longueur d'onde (a) ou de la taille des particules (b). On voit bien sur cette figure que l_s varie peu avec la longueur d'onde pour les particules micrométriques alors qu'au moins un ordre de grandeur sépare sa valeur entre 300 et 800 nm pour les particules dont le rayon R est inférieur à 500 nm. Ce comportement est encore plus net sur la Figure IV.9b qui montre l'évolution de l_s en fonction du rayon de la particule, pour 3 longueurs d'onde représentatives des domaines UV, visible et IR proche. On note clairement que le libre parcours moyen de diffusion augmente très rapidement dès lors que les particules ont un rayon inférieur à 500 nm et ce, quelle que soit la longueur d'onde considérée.

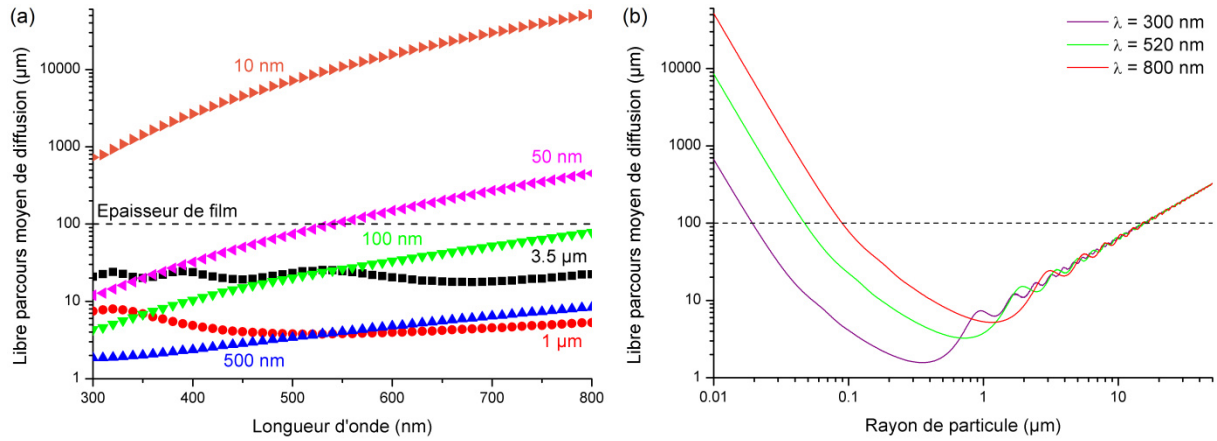


Figure IV.9 : Libre parcours moyen de diffusion en fonction de la longueur d'onde (a) et du rayon de particule (b) (l'épaisseur L du film composite est indiquée sous la forme d'une horizontale en traitsillés).

Il est clair d'après ces figures que le régime de diffusion dépend fortement de la longueur d'onde dans le cas des particules submicroniques. En effet, pour les particules de rayon 50 nm dans un film d'épaisseur 100 μm , le régime de diffusion simple est atteint pour $\lambda \geq 520 \text{ nm}$ ($l_s \approx L$), alors que dans le domaine UV le transport de la lumière se fait par diffusion multiple ($l_s \approx 10 \mu\text{m}$). Dans le domaine du proche infrarouge ($\lambda \geq 800 \text{ nm}$) la transmission est proche d'être balistique ($l_s \approx 450 \mu\text{m}$). Dans le cas des particules de 3,5 μm de rayon, le régime de transport est vraisemblablement multiple (seulement quelques événements de diffusion) avec un libre parcours moyen de diffusion voisin de 20 μm sur toute la gamme de longueur d'onde.

Dans le cas d'une particule purement diffusante $\sigma_{\text{absorption}} = 0$, soit $\sigma_{\text{extinction}} = \sigma_{\text{diff}}$, et donc l_s peut être utilisé dans l'équation IV.4 pour donner :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-L/l_s} \quad \text{Equation IV.6}$$

Cette relation peut permettre de déterminer l_s expérimentalement, en mesurant la décroissance du faisceau collimaté en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. On notera cependant que les relations des équations IV.4 et IV.6 ne sont plus valables au-delà du régime de diffusion simple ($L > l_s$) puisque l'établissement de ces équations suppose que les particules diffusent indépendamment les unes des autres.

La Figure IV.10 représente l'évolution de la transmission balistique d'un faisceau collimaté au travers d'un film composite idéal de 100 μm d'épaisseur. Les résultats obtenus pour $l_s < L$ ne peuvent être pris en compte et sont grisés. Dans ce calcul, seules trois longueurs d'onde (UV, visible, IR proche) sont considérées. Les résultats indiquent que les plus petites des

particules (jusqu'à environ 25 nm de rayon) ne diffusent presque pas la lumière visible ou proche IR et seraient donc en mesure de former un composite parfaitement transparent. Au-delà de cette taille, il faut s'attendre à obtenir des films translucides.

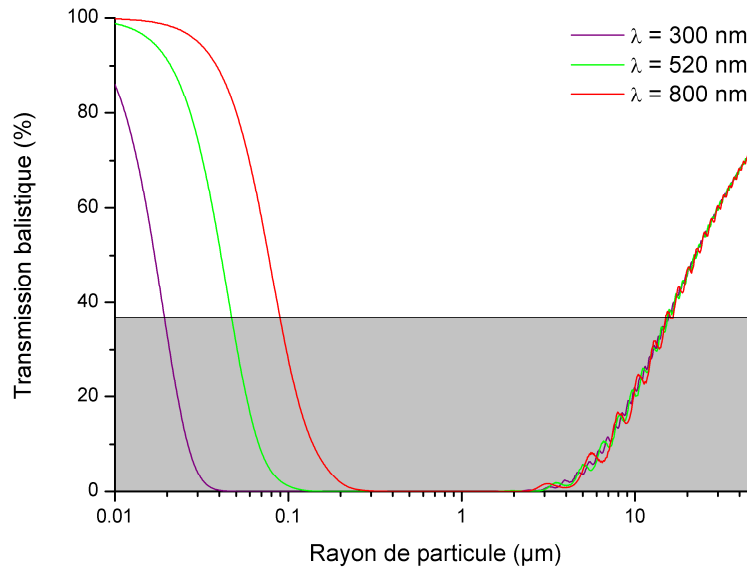


Figure IV.10 : Transmission balistique au travers d'un film composite de 100 µm en fonction de la taille des particules pour différentes longueurs d'onde ; zone grise : $l_s < 100 \mu\text{m}$

Notons que le libre parcours moyen de diffusion ne nous informe que sur le nombre d'interactions et non sur la direction de propagation du rayonnement. De plus dans le cas d'un régime de diffusion multiple les précédentes équations sont inapplicables et ne nous procurent aucune information.

II.3.2.2. Libre parcours moyen de transport

Le libre parcours moyen de transport l_{tr} (exprimé en mètres) définit le rayonnement diffus tel que :

$$l_{tr}(\lambda) = \frac{l_s(\lambda)}{1-g} \quad \text{Equation IV.7}$$

Cette grandeur correspond à la distance moyenne nécessaire pour qu'un rayonnement devienne isotrope lors de sa propagation dans un milieu diffusant. On retrouve donc dans cette expression le facteur d'asymétrie. Il est aisé de comprendre que plus la diffusion par les particules sera asymétrique (vers l'avant, $g \rightarrow 1$), et plus la distance nécessaire à l'homogénéisation du rayonnement l_{tr} sera importante. Au contraire les particules ayant un

angle de déviation plus grand ($g \rightarrow 0$) favoriseront l'homogénéisation du rayonnement dans le milieu diffusant avec $l_{tr} = l_s$.

La Figure IV.11 représente l'évolution du libre parcours moyen de transport avec la longueur d'onde (a) ou la taille des particules (b). La longueur d'onde du rayonnement incident reste un paramètre très influent quant à l'homogénéisation du rayonnement dans le cas des particules submicroniques.

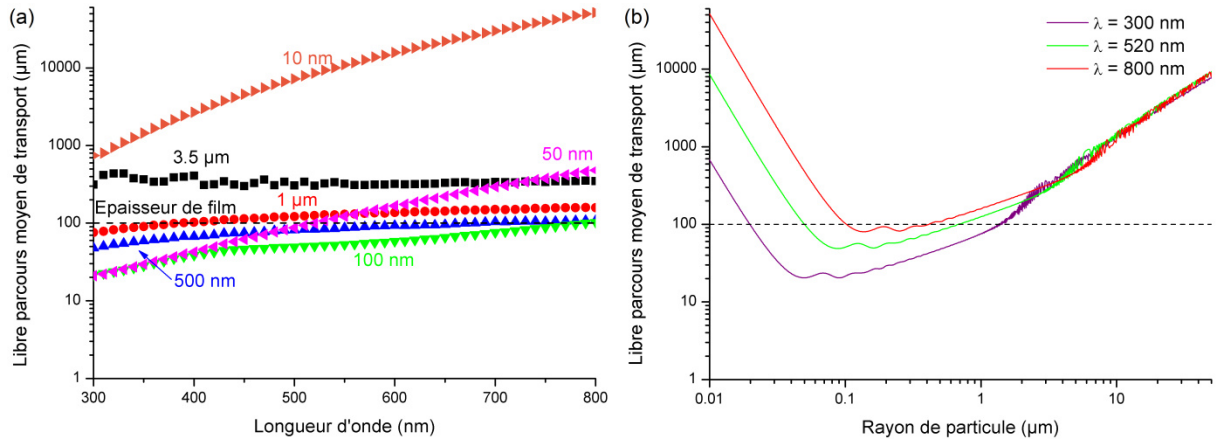


Figure IV.11 : Libre parcours moyen de transport en fonction de la longueur d'onde (a) et du rayon de particule (b) (l'épaisseur L du film composite est indiquée sous la forme d'une horizontale en traitsillés).

II.3.3. Milieu diffusant et trajet optique

La propagation de la lumière dans un milieu fortement diffusant peut être décrite en utilisant une approximation de la diffusion [156]. Cette approximation prend la forme d'une équation de transport régissant l'évolution de la densité d'énergie. Cette loi de diffusion pour le transport de l'énergie lumineuse peut être comparée aux lois de transfert de chaleur ou de diffusion de particules telles que la loi de Fourier ou la loi de Fick. Cette approximation n'est toutefois valable que dans le cas où le milieu diffusant vérifie les hypothèses de grandes échelles d'espace (dimensions caractéristiques grandes : $L \gg l_{tr}$) et de temps (temps caractéristique supérieur à l_{tr}/c où c est la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu). Cela implique que tous les photons ont largement diffusé dans le milieu et que la luminance est isotrope, donc indépendante de la direction d'observation.

II.3.3.1. Coefficient de diffusion photonique

Le coefficient de diffusion photonique est défini comme étant la grandeur contrôlant le transport de l'intensité moyenne de lumière diffusant dans le milieu.

$$D = \frac{c l_{tr}}{3} \quad \text{Equation IV.8}$$

Avec D : coefficient de diffusion ($m^2 s^{-1}$)

c : vitesse du rayonnement dans le milieu ($m s^{-1}$)

L'évaluation de c peut toutefois être délicate. Dans le cas de particules dites « non-résonantes », la vitesse de l'onde est liée à l'indice de réfraction du matériau considéré. Un composite est par nature constitué de deux phases. Ainsi, si la fraction volumique de charge est importante, il est nécessaire d'évaluer l'indice de réfraction effectif du composite en utilisant une loi des mélanges du type Maxwell-Garnett ou Bruggeman. La théorie de Maxwell-Garnett permet de calculer la permittivité effective d'un matériau inhomogène [157] avec la relation suivante :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad \text{Equation IV.9}$$

Avec ε : Permittivité du milieu effectif (composite)

ε_m : Permittivité de la matrice (EVA)

ε_i : Permittivité des inclusions (particules)

f_i : fraction volumique d'inclusion

Les résultats obtenus à l'aide de cette théorie sont toutefois incertains dans le cas où la fraction volumique de particule est importante et/ou que la différence de permittivité de la matrice et des inclusions (particules) est trop importante [158,159]. La théorie de Bruggeman permet alors de calculer la permittivité effective d'un milieu homogénéisé en fonction de celle de ses constituants de manière plus précise [160] et notamment pour un matériau biphasé :

$$f_m \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} + f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad \text{Equation IV.10}$$

Avec f_m : fraction volumique de la matrice

La permittivité est reliée à l'indice de réfraction complexe par la relation suivante :

$$\varepsilon = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2 \quad \text{Equation IV.11}$$

Avec \tilde{n}^2 : indice optique complexe du matériau

n : indice de réfraction

k : coefficient d'absorption

En considérant le matériau non-absorbant la relation précédente se simplifie :

$$\varepsilon = n^2 \quad \text{Equation IV.11}$$

On peut donc calculer l'indice de réfraction effectif de notre matériau composite idéal en déterminant sa permittivité à l'aide des équations IV.9 et IV.10. Les valeurs obtenues à l'aide des deux modèles sont identiques, mais légèrement supérieures à l'indice de réfraction de l'EVA (Figure IV.12).

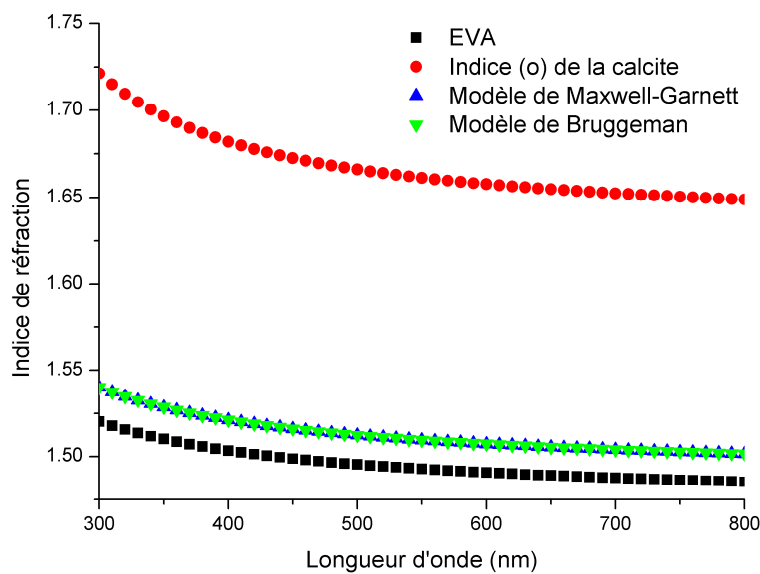


Figure IV.12 : Indices de réfraction calculés à l'aide des théories de Maxwell-Garnett et de Bruggeman

La différence entre l'indice de réfraction de l'EVA et l'indice de réfraction effectif du composite calculé précédemment est inférieure à 1,5 % sur toute la gamme de longueur d'onde considérée. On peut donc négliger l'influence des particules sur l'indice de réfraction effectif du composite, et donc sur la vitesse de propagation de l'onde.

Utiliser $c = c_0/n$, avec c_0 la vitesse de la lumière dans le vide et n l'indice de réfraction de la matrice polymère (EVA) est dans notre cas une approximation recevable.

Dans le cas de particules dites « résonantes », la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu ne peut pas être directement définie en fonction de l'indice de réfraction effectif du milieu considéré. En effet les particules « résonantes » possèdent la capacité de piéger l'énergie électromagnétique qu'elles interceptent pendant un certain temps avant de réémettre cette énergie sous forme lumineuse dans toutes les directions (diffusion). Le passage d'une onde électromagnétique au sein d'un matériau composite contenant des particules « résonantes » aura donc à l'évidence une influence importante sur la vitesse de propagation apparente de l'onde considérée. Aucun élément ne nous permet de dire si les particules de SrAl_2O_4 sont « résonantes » ou non, toutefois pour la simplicité des calculs suivant nous considérerons nos particules idéales comme « non-résonantes ».

Rappelons ici que l'équation IV.8 est énoncée pour un régime de diffusion non stationnaire, c'est à dire indépendant de l'absorption. Les constituants du film composite idéal étant considérés comme non-absorbants, cette équation peut être utilisée, à condition de se trouver en régime de diffusion multiple et que la luminance soit isotrope ($L \gg I_{tr}$).

II.3.3.2. Trajet optique moyen

Rappelons enfin que l'objectif principal de ce chapitre est de comparer le trajet optique des photons dans un film composite à celui existant dans un film polymère non-chargé, pour lequel le régime de transmission balistique s'applique *in fine*. Cette variation de trajet optique, si elle s'avérait significative, pourrait alors être reliée au comportement photochimique d'un polymère contenant des charges inertes. La partie UV du rayonnement solaire incident ($\lambda > 300 \text{ nm}$) nous intéresse donc tout particulièrement.

Dans ce contexte, le coefficient de diffusion photonique peut nous permettre de calculer le temps moyen t (exprimé en secondes) de diffusion des photons avant leur extraction, selon la relation suivante :

$$t = \frac{L^2}{D} \quad \text{Equation IV.12}$$

Cette grandeur donne une indication sur le temps moyen de résidence des photons dans le matériau et donc sur la durée des interactions photons/matière. On peut dès lors supposer

qu'un temps d'interaction plus long pourrait provoquer des effets photochimiques plus marqués sur la matière.

Une autre manière d'appréhender cette question est de calculer le trajet optique moyen (t.o.m.) qu'un photon parcourt dans un film composite :

$$\text{t. o. m.} = \frac{L^2 c}{D} = \frac{3 L^2}{l_{tr}} \quad \text{Equation IV.13}$$

Ce calcul conserve les limites de validité de l'équation IV.8 (hypothèse des grandes échelles de temps et d'espace) et nous donne un ordre de grandeur. Afin de déterminer dans quelles conditions nous pouvons utiliser cette relation, les libres parcours moyen de diffusion et de transport ont été retracés en fonction du rayon des particules pour une longueur d'onde de 300 nm. Les résultats obtenus sont reportés à la Figure IV.13.

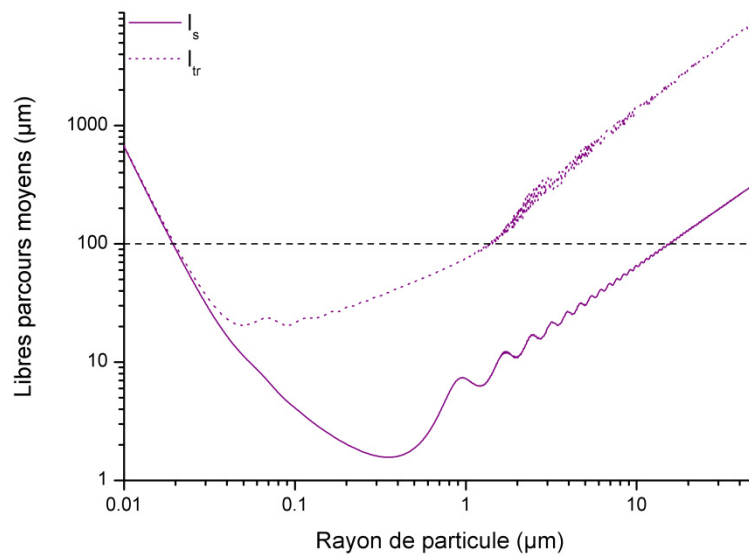


Figure IV.13 : Libres parcours moyens de diffusion et de transport à $\lambda = 300$ nm en fonction de la taille des particules

Ces résultats montrent que les conditions nécessaires à la validation de l'équation IV.8 ne sont pas remplies dans le cas d'un film idéal de 100 μm contenant des particules de 3,5 μm . Dans ces conditions en effet, si le régime de diffusion est bien multiple ($l_s \approx 20 \mu\text{m}$), le rayonnement n'est isotrope qu'au-delà de 350-400 μm d'épaisseur. Il faudrait donc un film de plusieurs millimètre d'épaisseur ($L \gg l_{tr}$) pour pouvoir calculer un t.o.m. significatif. Nous pouvons toutefois calculer le trajet optique moyen dans un film d'épaisseur $L = 100 \mu\text{m}$ contenant des particules de rayon 0,1 μm , puisque ce film est caractérisé par des libres

parcours moyens de diffusion et de transport plus faible ($l_s = 5 \mu\text{m}$, $l_{tr} = 20 \mu\text{m}$). Un rapide calcul nous donne une valeur de t.o.m. de $1500 \mu\text{m}$, c'est-à-dire un trajet optique des photons environ 15 fois supérieur à l'épaisseur du film.

III. CONCLUSION

Le début de ce chapitre a permis de mettre en évidence l'importance de prendre en compte le trajet optique de la lumière lors de l'étude de la dégradation photochimique d'un matériau composite et le manque d'étude rapportée dans la littérature sur ce sujet. On mesure, de surcroît, l'importance que revêt la diffusion de la lumière dans un contexte d'optimisation du développement de systèmes de conversion optique constitués de charges dispersées dans une matrice.

Nous avons ici pu appréhender les différentes grandeurs qui caractérisent la diffusion de la lumière par une particule seule dans un premier temps. La modélisation de la diffusion par une particule unique est relativement aisée, notamment grâce aux divers outils développés par la communauté scientifique et mis pour certains en libre accès sur internet. Rappelons tout de même que la morphologie de la particule étudiée est un critère décisif dans le choix du modèle à appliquer. La théorie de Mie nous a permis de décrire la diffusion de la lumière par une particule sphérique, isotrope et homogène dont les caractéristiques ont été définies au plus proche de celle de SrAl_2O_4 . Les particules sphériques ne sont toutefois qu'un cas particulier qui ne représentent qu'une fraction des composites d'intérêt pour l'optique. La taille des particules et la longueur d'onde du rayonnement incident sont les principaux facteurs modifiant la direction et l'intensité de la lumière diffusée par une particule.

Les propriétés de diffusion de la lumière par un film composite ont ensuite été étudiées. La diffusion de la lumière dans un milieu diffusant est un tout autre problème qui nécessite des compétences et des outils performants pour sa résolution. Les grandeurs caractérisant le régime de transport de la lumière, l'atténuation du rayonnement collimaté et la longueur d'homogénéisation du rayonnement incident dans un composite ont tout de même été appréhendées. Diverses approximations nous ont permis de calculer le trajet optique moyen de la lumière dans un film composite possédant des caractéristiques idéales (particules sphériques, isotropes, homogène, matériaux non-absorbants...). Ce dernier calcul nous a montré que la diffusion de la lumière, dans certaines conditions, pouvait augmenter le trajet optique d'un facteur dix dans le matériau, avec toutes les conséquences qu'il pourrait en résulter en termes de photochimie.

Nos résultats suggèrent en outre que cet effet pourrait également s'appliquer pour les photons UV dans les nanocomposites transparents.

CHAPITRE V :

Vers une preuve de concept

Les films composites luminescents qui ont été élaborés et dont les caractéristiques ont été rapportées au chapitre 2, possèdent des propriétés inattendues au regard des objectifs initiaux, qui étaient d'augmenter le rendement de cellules dont la couche active est élaborée avec du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) comme accepteur et de filtrer le rayonnement UV néfaste au P3HT. En effet, il a été montré, qu'en raison des phénomènes de diffusion, les charges luminescentes pouvaient devenir un facteur pro-dégradant de la matrice polymère d'EVA, bien que celles-ci absorbent près de 50% du rayonnement UV incident. Les propriétés optiques apparentes de transmission de la lumière dans les composites ne semblent pas être affectées par la dégradation photochimique du polymère.

Dans ce contexte, le présent chapitre se donne pour objectif d'étudier l'influence que peut avoir un film composite protecteur d'EVA chargé à 30 % en masse de charge luminescente SN-F5 sur la dégradation photochimique du P3HT et sur les propriétés de conversion d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT.

I. VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DU P3HT : ETAT DE L'ART

I.1. Introduction

Les polymères conjugués tels que le P3HT, qui sont utilisés comme accepteurs dans la couche active des cellules solaires organiques, sont bien connus pour leur médiocre stabilité photochimique, notamment en présence de dioxygène. Les mécanismes responsables de la dégradation sous rayonnement lumineux de ce polymère sont maintenant bien élucidés (cf. par exemple [161]). L'une des conséquences de la dégradation photochimique est la perte de conjugaison, ce qui provoque une diminution marquée de l'absorption dans le domaine du visible. Cette évolution des propriétés optiques de la couche active participe à la perte des propriétés fonctionnelles de la cellule. En absence de dioxygène, ce polymère se dégrade également sous l'effet de la lumière, mais à une vitesse beaucoup plus faible, comme le montre la Figure V.1.

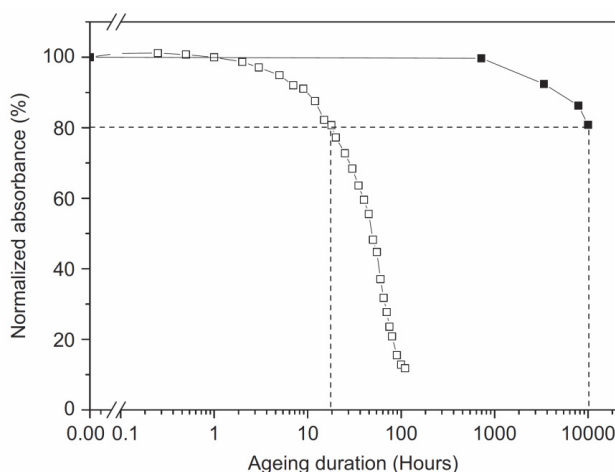


Figure V.1 : Diminution relative de l'absorbance du P3HT entre 350 et 800 nm en conditions de photolyse (■) et de photo-oxydation (□) [161]

Nous allons rappeler brièvement les principales connaissances actuelles sur le comportement photochimique du P3HT, connaissances qui seront nécessaires pour interpréter les résultats obtenus avec les revêtements que nous avons décrits dans les chapitres précédents.

I.2. Mécanisme de photo-oxydation à $\lambda > 300$ nm

La dégradation photochimique du P3HT en présence de dioxygène a dans un premier temps été étudiée en solution. Les mécanismes de dégradation qui ont été proposés mettaient en jeu une réaction d'oxydation par l'oxygène singulet [162,163]. Ces mécanismes ont alors été étendus à la dégradation du P3HT à l'état solide [164]. Des travaux plus récents ont permis de montrer que l'oxygène singulet n'était pas impliqué dans le mécanisme de dégradation photochimique du P3HT à l'état solide, et que la transposition du comportement en solution au comportement en phase solide n'était pas pertinent [165,166]. Il a été montré que la photooxydation faisait intervenir un mécanisme classique d'oxydation radicalaire en chaîne impliquant l'oxygène dans son l'état fondamental [166], et mettant en jeu l'oxydation de la chaîne alkyle latérale dans un premier temps, suivie d'une oxydation du cycle thiophénique. Les photoproduits d'oxydation du P3HT ont été identifiés par spectrométrie infra-rouge, et c'est sur la base de ces identifications que les mécanismes ont été proposés.

I.2.1. Oxydation de la chaîne alkyle

La présence d'une insaturation en position α d'un groupement méthylène ($-\text{CH}_2-$) réduit l'énergie des liaisons C-H de ce groupement [167], ce qui fait de ce dernier groupement un site particulièrement sensible à l'oxydation. L'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un

groupement méthylène conduit à la formation d'un macro-radical alkyle qui après fixation d'oxygène moléculaire, génère un macro-radical peroxy (Figure V.2). Par arrachement d'un nouvel atome d'hydrogène, on observe ensuite la formation d'un hydroperoxyde (Figure V.2).

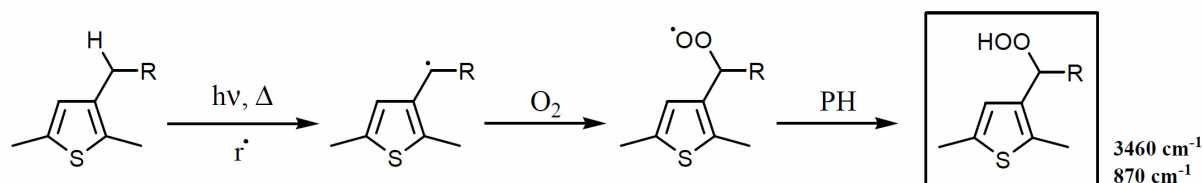


Figure V.2 : Mécanisme réactionnel de formation des hydroperoxydes sur la chaîne hexyle du P3HT [168]

La décomposition photochimique ou thermique de cet hydroperoxyde aboutit à la création d'un macro-radical alcoyle et d'un radical hydroxyle (Figure V.3). Le radical alcoyle ainsi formé peut alors réagir selon trois voies principales :

- l'arrachement d'un atome d'hydrogène, qui conduit à la formation d'alcools liés par liaisons hydrogène intermoléculaires ;
- la réaction en cage avec le radical hydroxyle, qui conduit à la formation d'une cétone insaturée. Cette cétone est photochimiquement instable, et elle évolue ensuite en acide carboxylique via une réaction de Norrish type I ;
- la coupure en β , qui conduit à la formation d'un aldéhyde insaturé. La bande IR caractéristique de ce groupement n'a pas été observée ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) car cette espèce est instable et est très rapidement convertie en acide carboxylique. On note que les deux dernières voies génèrent aussi des radicaux alkyles, qui sont ensuite oxydés en acides carboxyliques saturés. Ces acides sont ensuite susceptibles de se condenser, formant ainsi des groupements anhydrides.

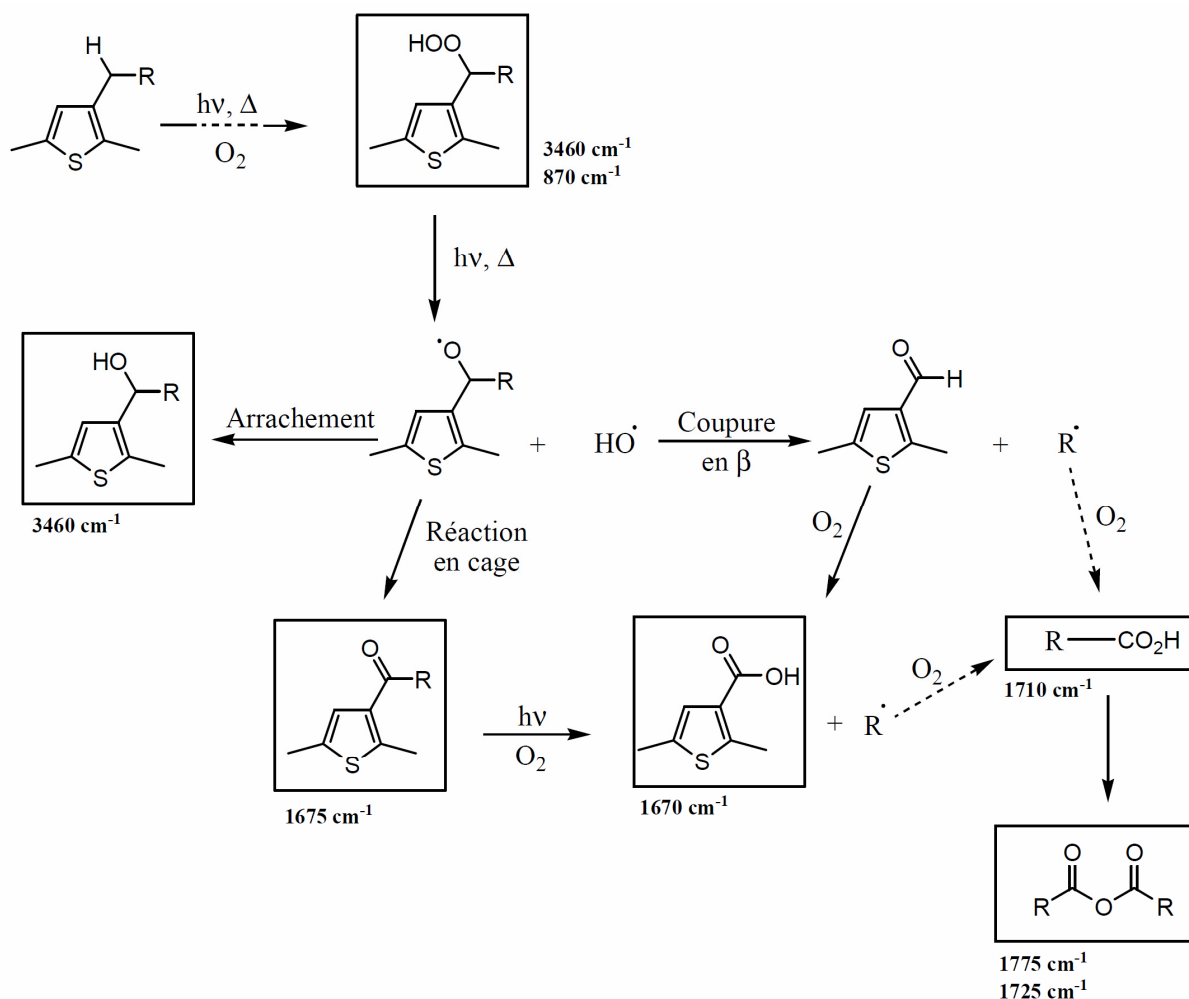


Figure V.3 : Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique de la chaîne hexyle du P3HT [166]

I.2.2. Oxydation du cycle thiophénique

L'oxydation des cycles thiophéniques est amorcée par l'oxydation de la chaîne latérale. Elle conduit à la formation d'esters sulfiniques, identifiés comme les produits de dégradation ultimes de la photo- et de la thermo-oxydation du P3HT. Bien évidemment, l'oxydation de l'atome de soufre des noyaux aromatiques n'a pas lieu en une seule et unique étape. A l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), les espèces intermédiaires formées ont pu être caractérisées [169]. Il a alors été mis en évidence que l'oxydation se déroule en trois étapes : formation de sulfoxydes, puis de sulfones et enfin d'esters sulfiniques (Figure V.4).

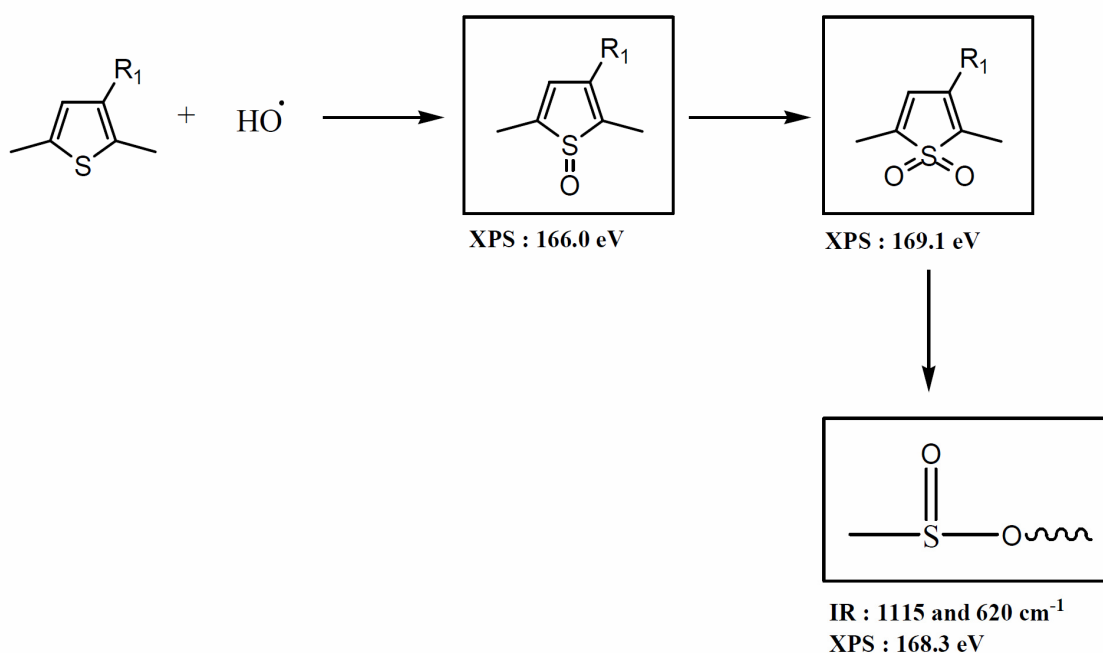


Figure V.4 : Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique du cycle thiophénique du P3HT [166]

La présence d'oxygène est donc l'une des principales causes de la dégradation photochimique des cellules photovoltaïques organiques à base de P3HT. Comme nous l'avons vu au chapitre I, c'est pour cette raison (entre autres) qu'il était nécessaire d'encapsuler avec un revêtement barrière ce type de dispositif pour lui assurer une durée de vie suffisante.

Manceau *et al.* ont également étudié le comportement photochimique du P3HT en absence d'oxygène [161]. Il a été montré que le P3HT se dégrade également sous l'effet de la lumière en absence d'oxygène, mais à une vitesse considérablement plus faible (Figure V.). La diminution de l'absorption dans le visible a été attribuée à la saturation des doubles liaisons du cycle par des groupements alkyles formés par réactions de photolyse (Figure V.5).

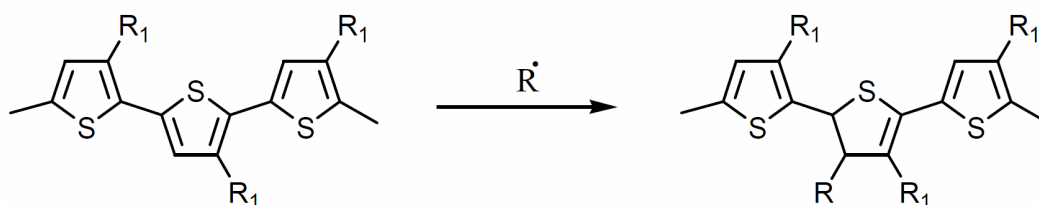


Figure V.5 : Exemple de réaction de saturation des doubles liaisons pouvant conduire à une perte d'absorbance du P3HT [168]

I.2.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Hintz *et al.* ont récemment étudié l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du P3HT [170]. Les auteurs ont montré que la décroissance de la bande

d'absorption du P3HT à 520 nm était bien plus rapide lorsque le polymère était irradié sous rayonnement UV (365 nm) que lorsqu'il était irradié sous rayonnement visible (525 nm) (Figure V.6).

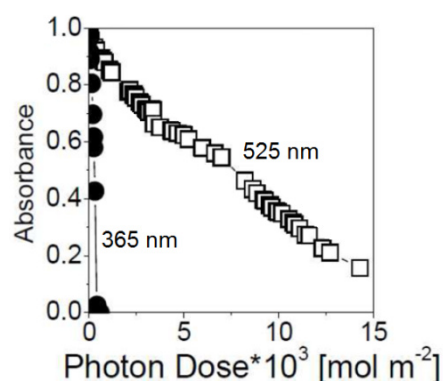


Figure V.6 : Evolution de l'absorption à 520 nm d'une couche mince de P3HT d'épaisseur 150 nm en fonction de la dose, pour différentes longueurs d'onde d'irradiation (365 et 525 nm) [170]

La dégradation sous irradiation à 365 nm met en jeu l'attaque radicalaire du carbone- α de la chaîne alkyle, selon le mécanisme rappelé en Figure V.2. L'irradiation à une longueur d'onde proche du maximum d'absorption du P3HT (525 nm) conduit à sa déconjugaison sans que la chaîne alkyle ne soit affectée. Les analyses croisées par spectrométries infrarouge et UV-visible ont permis de mieux comprendre les phénomènes impliqués (Figure V.7). L'effet le plus caractéristique de la longueur d'onde d'irradiation est la diminution de l'absorbance des bandes relatives aux méthyles et méthylènes de la chaîne alkyle entre 3000 et 2850 cm⁻¹ sous irradiation UV. Cette diminution n'est pas ou peu observée en irradiation sous rayonnement visible (Figure V.7b : ♦), alors même que l'absorbance du polymère à 520 nm tend à devenir nulle (Figure V.7b : ▲).

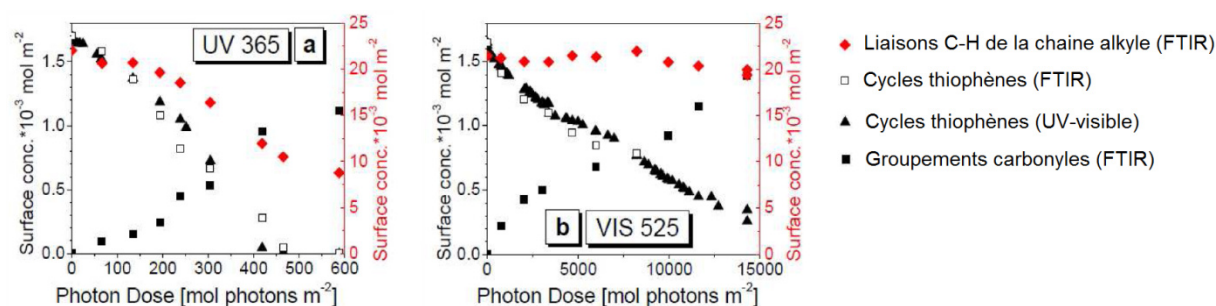


Figure V.7 : Concentrations surfaciques de différents groupements chimiques pendant la photo-oxydation à 365 nm (a) et 525 nm (b) calculées à partir des spectres UV-visible et FTIR [170]

Tournebize *et al.* ont étudié la dégradation du P3HdT (chaîne alkyle deutérée, Figure V.8a) sous différentes conditions d'irradiation [171]. Ils ont ainsi déterminé quelle dose absorbée (UV ou visible) entraînait une perte d'absorbance des bandes infrarouges des groupements thiophènes (1510 cm^{-1}) et des vibrations C-D de la chaîne alkyle du P3HdT ($2100\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$) de 20 % (respectivement $Q_{20}(T)$ et $Q_{20}(CD)$ sur la Figure V.8b). Ces résultats indiquent que la chaîne alkyle est moins affectée par le rayonnement visible que par le rayonnement UV, ce qui confirme les résultats de Hintz *et al.*

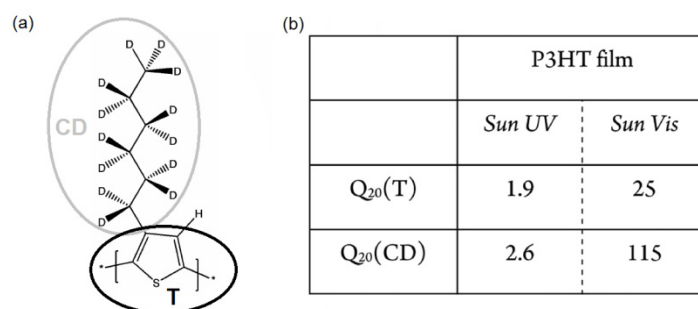


Figure V.8 : Structure moléculaire du P3HT deutérée (a) et Q_{20} obtenus sous irradiation majoritairement UV (Sun UV) ou visible (Sun Vis) (b) [171]

II. INFLUENCE DES FILMS COMPOSITES LUMINESCENTS SUR LA PHOTOOXYDATION DU P3HT

II.1. Préparation des échantillons

Des solutions à 30 mg L^{-1} ont été préparées par dissolution du P3HT dans du chlorobenzène. Les 5 échantillons de P3HT étudiés ont été déposés à la tournette sur un substrat de KBr. Le processus de dépôt est plus ou moins reproductible, conduisant à la formation de couches minces d'épaisseurs comprises entre 90 et 140 nm.

II.2. Irradiation en simulateur solaire

Les échantillons étudiés ont été irradiés en simulateur solaire de type Suntest (cf. Annexe B). Deux des couches minces de P3HT, la plus épaisse et la plus fine, ont été protégées à l'aide de films d'EVA de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur pendant l'irradiation. L'échantillon possédant une épaisseur intermédiaire sera considéré comme l'échantillon de référence et n'a pas été protégé lors de l'irradiation. Les deux échantillons restant ont été protégés par des films composites

luminescents de 100 μm d'épaisseur. Une distance de 1 mm, liée aux dimensions des porte-échantillons, sépare le film protecteur (composite ou EVA) du P3HT.

II.2.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des différents échantillons de P3HT avant irradiation sont présentés en Figure V.9a. Les spectres des échantillons protégés par un film d'EVA sont tracés en noir. Les spectres des échantillons protégés par les films composites sont tracés en vert. La courbe rouge est relative à l'échantillon de référence, non-protégé.

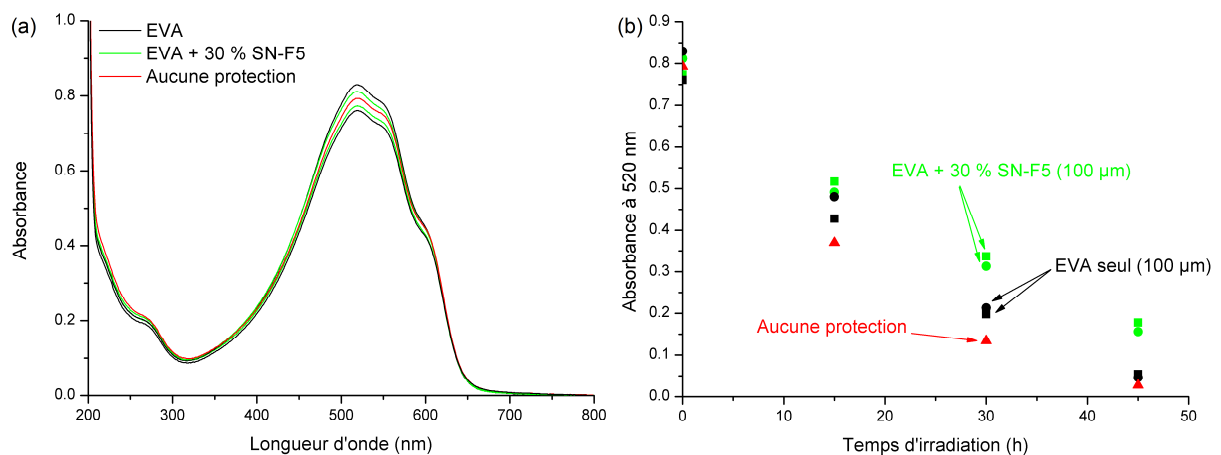
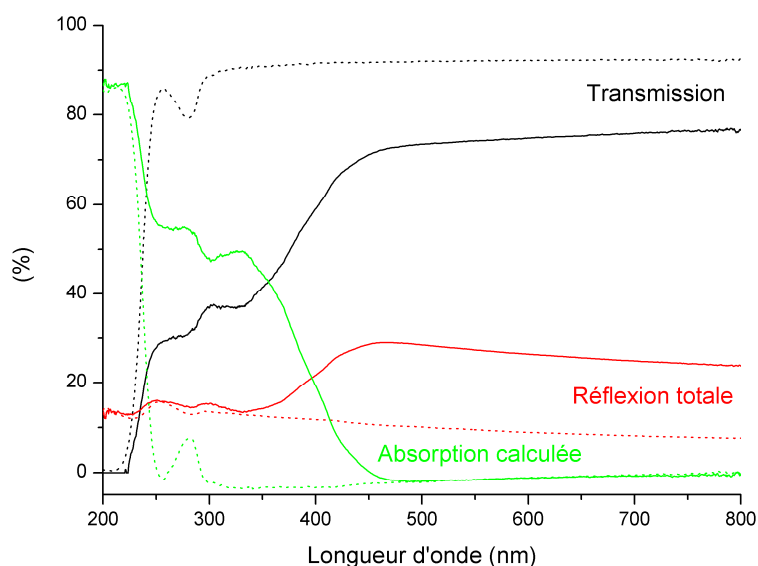


Figure V.9 : Spectres UV-visible avant exposition des couches mince de P3HT (a) et évolution de l'absorbance à 520 nm au cours de l'irradiation en Suntest (b)

L'évolution de l'absorbance à 520 nm au cours de l'irradiation de ces échantillons de P3HT est présentée en Figure V.9b. Les différences d'épaisseur des couches minces de P3HT sont trop faibles pour avoir une influence sur leur vitesse de photooxydation. Les résultats montrent que le P3HT se dégrade légèrement moins rapidement lorsqu'il est protégé par un film d'EVA, qu'elle que soit l'épaisseur de la couche mince, que lorsqu'il ne possède aucune protection. Il se dégrade encore moins rapidement lorsque c'est un film composite qui est placé en avant.

Afin d'expliquer les effets protecteur des films d'EVA et des composites, nous rappelons en Figure V.10 leurs spectres UV-visible de réflexion totale, de transmission et d'absorption calculée.



**Figure V.10 : Propriétés optiques de films de 100 µm d'épaisseur : EVA (pointillés)
et composite chargé à 30 % en masse de SN-F5 (traits pleins)**

L'effet (faiblement) protecteur de l'EVA ne peut être attribué à un effet écran aux UV puisque ce polymère n'absorbe pas dans le domaine de longueur d'onde du rayonnement émis par la source ($\lambda > 300$ nm). Toutefois on peut voir qu'un film d'EVA réfléchit plus de 10 % du rayonnement incident dans le domaine de l'UV solaire (Figure V.10). Cette réflexion peut justifier la petite différence de vitesse de photooxydation existante entre le P3HT de référence et les P3HT protégés par les films d'EVA. Cette différence est toutefois très faible puisqu'à 45 h d'irradiation, les échantillons de P3HT protégés par les films d'EVA et l'échantillon de référence possèdent une valeur d'absorbance très proche, voire quasi-nulle.

Les films composites absorbent quant à eux largement le rayonnement UV avec près de 50 % du rayonnement absorbé dans la gamme 300-360 nm. On peut voir également que la réflexion dans le domaine des UV pour le composite est très similaire à celle du film d'EVA (Figure V.10). Cela indique que la différence entre les vitesses de dégradation du P3HT protégé par un film d'EVA et celui protégé par un film composite est uniquement lié aux propriétés d'absorption de la charge luminescente. Cette dernière affirmation considère toutefois que la dégradation du P3HT est principalement due au rayonnement UV incident, et que la diminution du rayonnement visible par rétrodiffusion du film composite n'a que peu d'influence sur la photooxydation du P3HT.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, nous avons tracé l'évolution de l'absorbance intégrée des bandes IR relatives aux groupements C-H de la chaîne alkyle du P3HT (3000-2850 cm^{-1}) en fonction de l'absorbance du P3HT à 520 nm (Figure V.11). La lecture des courbes représentées sur cette figure nécessite de rappeler que l'absorbance à 520 nm et l'absorbance des groupements C-H diminuent toutes deux au cours de l'irradiation.

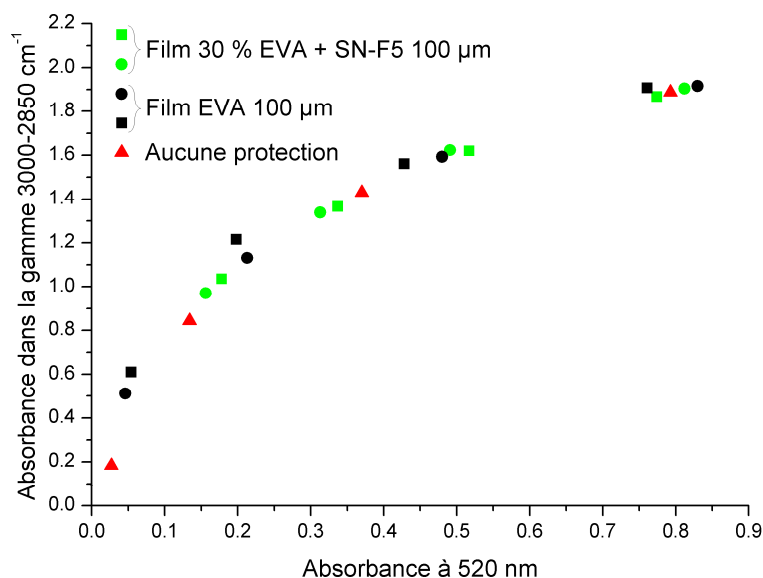


Figure V.11 : Evolution de l'absorbance IR des groupements C-H (3000-2850 cm^{-1}) en fonction de l'absorbance à 520 nm

Toutes les courbes se superposent remarquablement, signifiant que le mécanisme de dégradation du P3HT est le même qu'il soit ou non protégé par un film d'EVA ou un film composite luminescent. Ce résultat pouvait cependant être anticipé. En effet, nous avons rappelé, sur la base des données de la littérature, que le rayonnement dans le domaine UV avait une efficacité jusqu'à 30 fois plus grande en terme de dégradation photochimique du P3HT que le rayonnement visible. Cette différence est particulièrement valable pour la diminution de la bande d'absorption à 520 nm du P3HT. Dans le cas des bandes d'absorption des groupements C-H de la chaîne alkyle, ces dernières ne sont affectées que par le rayonnement UV (Figure V.7). Une diminution du rayonnement visible par rétrodiffusion n'aura donc pas d'effet sur le mécanisme de photooxydation du P3HT, puisque seuls les photons UV sont suffisamment énergétiques pour dégrader la chaîne alkyle et la conjugaison du P3HT.

La diminution de la vitesse de photooxydation du P3HT observée entre les échantillons protégés par les films d'EVA et par les films composites est donc bien relative à l'absorption du rayonnement UV par les charges lumineuses.

II.3. Mesure de rendement de conversion sur cellule P3HT:PCBM

La mesure d'IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*) permet d'obtenir le rendement de conversion externe d'une cellule en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Comme son nom l'indique, cette grandeur permet de caractériser le rapport du courant photo-induit au flux de photons incidents. Dans le contexte de cette thèse, l'objectif est de caractériser l'impact du film composite sur l'efficacité d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM.

Les mesures d'IPCE ont été réalisées au sein de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES). La cellule solaire utilisée est une cellule à structure inverse composée des couches suivantes : Verre / ZnO / P3HT:PCBM / HTL / Ag (avec HTL : couche transporteuse de trous). La première mesure a été effectuée sur la cellule seule (c'est-à-dire sans incorporation du film composite EVA/SN-F5 dans la structure). Pour la seconde mesure, un film composite EVA/SN-F5 (30 % en masse) de 100 μm d'épaisseur, a été déposé sur la cellule. Enfin une troisième série de mesures a été réalisée en collant le film EVA/SN-F5 sur la cellule à l'aide d'un adhésif double-face transparent de 210 μm d'épaisseur environ, de sorte à obtenir un contact direct (Figure V.12).

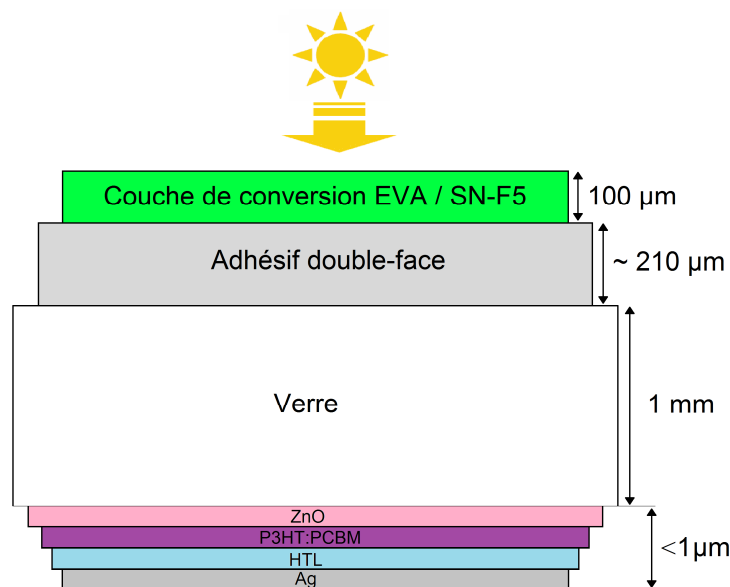


Figure V.12 : Représentation du système testé

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure V.13. Ces résultats montrent globalement que la présence des films diminue l'efficacité de conversion de la cellule, le cas le plus défavorable étant celui du film simplement posé sur la cellule. Le fait de coller le film sur le verre avec un adhésif double-face permet d'éviter la formation d'une interface composite / air, extrêmement défavorable à l'extraction de la lumière, ceci étant d'autant plus marqué que le milieu est diffusant. En considérant l'interface composite / air comme une simple interface EVA / air, il est aisé de calculer l'angle critique θ_c à partir duquel il y aura réflexion totale à l'aide de la loi de Snell-Descartes :

$$\theta_c = \text{Arcsin}\left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{EVA}}}\right) \quad \text{Equation V.1}$$

En prenant $n_{\text{air}} = 1$ et $n_{\text{EVA}} = 1.494$ (valeur à 520 nm), on obtient un angle critique de 42° environ. Cette valeur montre que tout rayonnement provenant du cœur du composite et frappant sa surface de sortie avec un angle à la normale supérieur à 42° sera réfléchi.

L'utilisation d'un adhésif double-face permet donc de diminuer la quantité de lumière réfléchie de cette manière en remplaçant l'air, dont l'indice de réfraction est faible, par un matériau (en l'occurrence un polymère) dont l'indice de réfraction est proche de celui du film composite. Le rendement de la cellule s'en trouve alors amélioré. Toutefois, ce rendement de conversion de la cellule équipée du film collé reste inférieur à celui de la cellule seule. Ce résultat s'explique par les nombreuses pertes de lumière visible induites par la rétrodiffusion dans cette gamme de longueur d'onde (Figure V.13b).

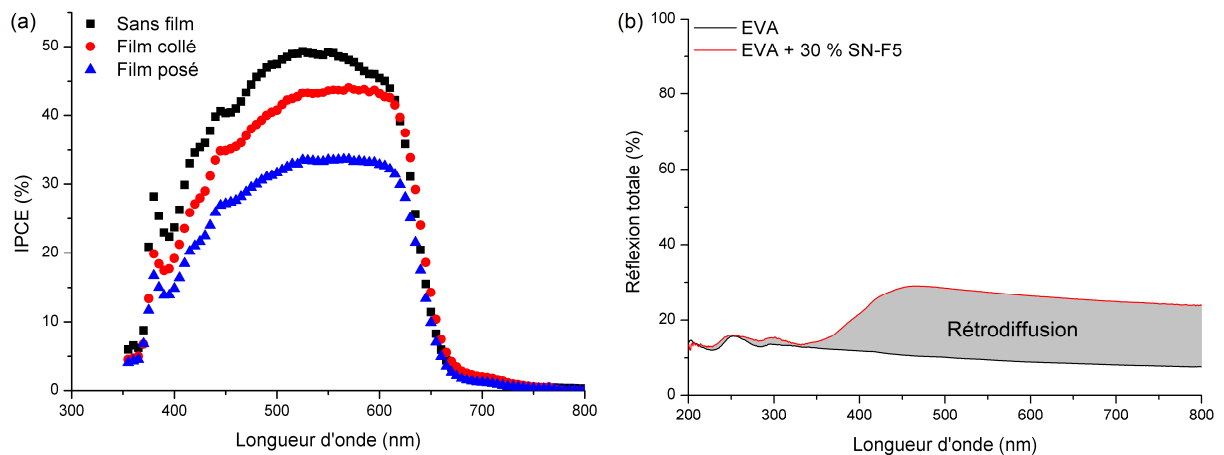


Figure V.13 : Spectre d'IPCE avec ou sans film composite (a) et spectre de réflexion totale typique d'un film composite chargé à 30 % en masse de SN-F5 et d'un film d'EVA de 100 µm d'épaisseur (b)

Ces pertes sont telles qu'il est malheureusement peu probable qu'elles soient compensées par la luminescence des charges. Aucun effet dans ce sens n'est d'ailleurs observé (ni même pressenti) sur les courbes d'IPCE reproduites à la Figure V.13a, même s'il est vrai que la luminescence est induite avec la plus grande efficacité pour des photons UV situés plutôt à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Un rapide calcul nous permet cependant de situer à peu près la situation.

Ainsi comme nous l'avons vu au chapitre II, le rendement quantique interne de conversion UV - visible du pigment SN-F5 est de l'ordre de 30 % (Figure II.24b). Ce rendement, associé à une absorption de l'ordre de 50 % dans le domaine UV (Figure V.10), conduit à un rendement quantique externe de fluorescence de l'ordre de 15 %. Cela signifie que sur 100 photons UV solaires incidents, 15 au mieux seront convertis en photons visibles absorbables par le P3HT. Si nous ajoutons à cela qu'uniquement la moitié des photons émis le seront en direction de la cellule, si nous considérons ici la luminescence comme un phénomène purement isotrope, nous constatons que bien peu d'élus atteindront finalement leur but.

Il est néanmoins intéressant de rappeler que le principal intérêt de la charge lumineuse utilisée, outre ses domaines spectraux d'absorption et d'émission idéaux pour une utilisation avec le P3HT, est la persistance de son émission. En effet, si le rendement de conversion « instantané » n'est que de 15 %, une partie de l'énergie absorbée et stockée par les particules sera restituée progressivement après extinction de la source d'irradiation. Une mesure caractérisant la production de courant après l'extinction de la source lumineuse externe serait donc, dans ce contexte, intéressante à mener. Cette mesure n'a pu être effectuée à l'heure actuelle mais pourrait permettre de caractériser les propriétés de stockage et de restitution de l'énergie lumineuse par le revêtement composite et les possibilités d'utilisation d'une cellule photovoltaïque organique à base de P3HT dans le noir.

III. CONCLUSION

Compte tenu de sa structure chimique, le poly(3-hexylthiophene) (P3HT) est potentiellement très sensible à l'oxydation photochimique. Le mécanisme de photo-oxydation du P3HT peut être considéré comme bien connu à ce jour, notamment en conditions d'irradiation sous rayonnement polychromatique de longueur d'onde supérieure à 300 nm. Il a été montré que la longueur d'onde d'irradiation avait une influence non négligeable sur le mécanisme d'oxydation. Ainsi, lors d'une irradiation sous rayonnement visible, la chaîne alkyle du P3HT est conservée, contrairement à ce qui est observé sous irradiation UV.

Les essais de protection de couches minces de P3HT ont été menés en enceinte de vieillissement simulé de type Suntest. Dans ce cas, la protection du P3HT par un film composite luminescent, d'une épaisseur de 100 μm , s'est avérée efficace.

Il est apparu que la présence du film protecteur EVA / SN-F5 ne modifiait pas le mécanisme de photooxydation du P3HT. Ce résultat n'est pas inattendu si l'on considère le spectre d'absorption du film protecteur : seule une partie du rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 360 nm est en effet partiellement filtrée par le film protecteur. Il subsiste donc un rayonnement dans le domaine UV capable de provoquer la photooxydation du P3HT par un mécanisme qui est similaire à celui que l'on observe lors d'irradiations UV « classiques ». L'absorption par le film protecteur EVA / SN-F5 n'est donc pas suffisamment discriminante pour entraîner une modification du mécanisme de photooxydation du P3HT, mais ce n'était pas l'effet recherché.

Les mesures de rendement quantique externe de conversion photovoltaïque, (ci-avant noté IPCE), sur une cellule photovoltaïque à base de P3HT:PCBM en structure inverse, ont confirmé l'importance d'une interface adaptée à l'extraction de la lumière depuis le film composite jusqu'à la cellule. Par ailleurs, les films luminescents chargés à 30 % en masse de SN-F5, élaborés par extrusion-compression, rétrodiffusent une quantité trop importante de lumière visible, entraînant alors une diminution globale du rendement de la cellule. Malheureusement, les propriétés de conversion photonique instantanée UV - visible du film composite sont trop peu efficaces pour contrebalancer cet effet.

CONCLUSION GENERALE
&
PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre les équipes Photochimie et Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Le projet de recherche a été cofinancé par la Région Auvergne et le Fond Européen de Développement Régional (FEDER).

Ces dernières années, la technologie des cellules photovoltaïques organiques a connu une progression importante, qui s'est matérialisée par une augmentation régulière des performances des cellules et de leur durée de vie en conditions d'usage. C'est sur la base de l'amélioration de la connaissance à la fois des mécanismes régissant leur fonctionnement, et des réactions conduisant à leur dégradation, que ces progrès ont été réalisés.

La durée de vie et le rendement de conversion des cellules élaborées et optimisées en laboratoire restent toutefois insuffisants pour permettre un développement et une expansion réels de cette technologie à l'échelle industrielle. L'effet dégradant de la lumière, de la température, de l'oxygène et de l'eau reste encore un problème majeur, qui ne trouvera de solution qu'à travers l'utilisation d'une encapsulation efficace et aux propriétés pérennes.

Nous nous sommes efforcés, dans le présent travail, d'élaborer un système d'encapsulation permettant l'absorption et la conversion du rayonnement UV solaire en lumière visible. L'objectif visé est double : augmenter la durée de vie des cellules, en évitant que celles-ci soient en interaction directe avec les UV solaires, et améliorer leur efficacité de conversion photovoltaïque en transformant ces UV solaires en lumière visible. Les propriétés de tels systèmes multifonctionnels sont par nature étroitement liées aux caractéristiques de la couche active considérée. Notre choix s'est porté ici sur la couche P3HT:PC₆₀BM, dont le comportement photochimique en présence d'oxygène est aujourd'hui bien connu. Ainsi, prenant ce système comme référence, il nous a été possible d'examiner l'impact des encapsulants composites que nous avons élaborés, sur le comportement photochimique de ce capteur.

Ce travail de thèse comporte plusieurs volets empruntant à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique des matériaux, à la photochimie et à l'optique.

Une première étape a été consacrée à la synthèse de l'aluminate $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ par l'utilisation de plusieurs méthodes (co-précipitation en milieu hydrothermal, méthode Pechini, voie solide). Le choix de ce pigment est justifié par le fait qu'il absorbe fortement les UV solaires et qu'il présente un spectre d'émission de fluorescence et de phosphorescence qui recouvre très largement le spectre d'absorption du capteur P3HT. Les difficultés liées à cette

synthèse ont été soulignées, notamment pour ce qui concerne l'obtention reproductible des structures et microstructures désirées. Afin de s'affranchir de ces problèmes, des pigments commerciaux de tailles micrométriques ont été privilégiés dans la suite de ce travail pour l'élaboration des films composites. Les caractéristiques structurales, microstructurales et optiques de ces pigments ont été déterminées. Un résultat un peu décevant fut la détermination d'un rendement quantique externe de luminescence de l'ordre à 15 % sous irradiation UV. Un grand nombre de films composites ont été réalisés à partir de ce pigment et d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (l'EVA), qui est un polymère largement utilisé dans l'industrie du solaire. Des films d'épaisseurs et de taux de charge variables ont été obtenus par extrusion et par enduction. L'extrusion s'est avérée être la méthode la mieux adaptée à la réalisation de matériaux homogènes bien que nécessitant, à notre échelle, une quantité importante de matière première.

Les propriétés physico-chimiques, optiques et photochimiques de ces films ont été examinées. Un résultat remarquable et plusieurs fois reproduit fut de constater une augmentation de la vitesse de photooxydation du polymère hôte en présence des charges aluminates, sans qu'aucune modification du mécanisme de dégradation n'ait pu être décelée. Un examen détaillé du comportement photochimique sous différentes longueurs d'ondes d'irradiation a permis de corrélérer l'effet pro-dégradant de la charge luminescente à son absorption optique dans le domaine UV. Un autre phénomène qui a pu être mis en évidence est le caractère pro-dégradant de charges SrAl_2O_4 micrométriques non-absorbantes (car non dopées par des terres-rares) synthétisées dans ce travail. Ces résultats indiquent que l'absorption du rayonnement incident par la charge n'est pas le seul facteur à l'origine d'une augmentation de la vitesse de photooxydation du polymère hôte. Abordant le problème du point de vue de l'optique, il apparaît qu'une caractéristique commune à l'ensemble des films étudiés est leur capacité à diffuser la lumière. A notre connaissance, ni cet aspect, ni les conséquences qui en résultent, ne sont prises en compte lors de l'étude de la dégradation photochimique d'un matériau composite.

Le problème de la propagation de la lumière dans un milieu diffusant tel qu'un composite polymère / charge minérale a fait l'objet d'un chapitre entier de ce mémoire. Ce chapitre débute par des rappels d'usage sur l'application de la théorie de Mie à un système constitué par une particule sphérique, isotrope et homogène isolée dans un environnement d'indice connu. Cette première approche a permis notamment d'appréhender les principales grandeurs caractérisant les propriétés de diffusion de la lumière en fonction de la taille de la particule et

de la longueur d'onde du rayonnement incident. Il ressort de cette analyse préliminaire que les particules nanométriques diffusent moins efficacement la lumière que les particules micrométriques, mais la dépendance de leurs propriétés avec la longueur d'onde est bien plus prononcée. Les propriétés de diffusion de la lumière par un film composite « modèle » chargé par des particules micrométriques « idéalisées » ont ensuite été abordées. Ce problème devient rapidement complexe, de sorte qu'il a été nécessaire de procéder à un certain nombre de simplifications et d'approximations pour pouvoir en donner une solution (en fait des ordres de grandeur), avec les outils dont nous disposions.

Nous confirmons bien sûr que la diminution de la taille des particules jusqu'aux dimensions nanométriques est le seul cas permettant l'obtention d'un composite transparent. Cette diminution de taille doit toutefois être suffisante ($R < 10$ nm) sous peine d'observer une forte inhomogénéité spectrale du transport de la lumière dans le composite. Ainsi, pour une taille donnée de nanoparticule, l'efficacité de diffusion est plus importante aux faibles longueurs d'onde. Cela peut alors correspondre à un matériau transparent dans le domaine visible mais fortement diffusant dans le domaine UV. Le calcul du trajet optique moyen de la lumière dans un matériau composite fortement diffusant a pu être évalué au prix d'un certain nombre d'approximations. Le résultat de ce calcul est une augmentation d'un facteur dix du trajet optique moyen de la lumière dans un matériau composite par rapport à un film de même épaisseur, mais non chargé. Ce résultat, bien que simplement indicatif, donne un ordre de grandeur suffisant pour que nous puissions conclure quant à l'impact de ces phénomènes de diffusion sur le comportement photochimique d'un tel matériau.

Pour clore cette étude, des essais de protection de couches minces de P3HT par un film composite luminescent ont été conduits en enceinte de vieillissement artificiel simulé. La protection du P3HT s'est avérée efficace dans ce cas. En revanche, les mesures de rendement quantique externe de conversion photovoltaïque (IPCE) conduites sur une cellule à base de P3HT:PC₆₀BM ont montré une perte de propriété en présence du film composite luminescent. Ces pertes ont été attribuées à la luminescence des charges trop faible pour pouvoir contrebalancer les effets induits par la diffusion de la lumière dans le domaine visible.

De nombreuses perspectives peuvent être tirées des résultats obtenus lors de cette thèse. Citons :

- le développement d'un modèle complet des phénomènes de diffusion de la lumière par des particules optiquement actives. Un tel modèle devrait permettre de mieux définir la morphologie et la taille des particules à synthétiser afin d'obtenir le meilleur revêtement de conversion de lumière possible. Ce modèle permettrait également d'avoir une meilleure compréhension de l'influence de la diffusion de la lumière par des particules sur la dégradation photochimique d'un matériau composite. Un tel modèle pourrait également être appliqué aux polymères semi-cristallins.
- le développement et l'optimisation d'une méthode de synthèse de particules luminescentes de morphologie et de taille contrôlées seraient la suite logique au développement de ce modèle. L'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite théoriquement idéal pour une application de revêtement d'encapsulation multifonctionnel pourraient alors être effectuées.
- l'étude complète de l'effet pro-dégradant des particules dans les composites pourrait être menée. Nous avons vu que la diffusion de la lumière pouvait être un facteur d'augmentation de la vitesse de dégradation des matériaux composites, toutefois dans le cas des composites luminescents, l'absorption par la charge semble avoir un effet non négligeable qu'il serait intéressant de mesurer.
- les propriétés barrière de nos composites n'ont pas été étudiées lors de cette thèse. Cette propriété est toutefois fondamentale pour la réalisation d'une encapsulation pour cellules photovoltaïques organiques. Une fois les propriétés optiques optimisées, l'étude de l'influence de la présence des charges sur les propriétés de perméabilité du composite pourra être menée.
- le développement d'un système d'encapsulation ultra-barrière intégrant des couches d'intercalation nanocomposites luminescentes, composées d'un polymère et de particules luminescentes à haut facteur de forme permettant l'augmentation des chemins de perméation, à l'image des travaux précédemment réalisés au sein du Laboratoire avec les argiles [62].

ANNEXES

ANNEXE A : Techniques expérimentales de caractérisation

I. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert-pro (Panalytical) équipé d'un détecteur X-Celerator dans la configuration Bragg-Brentano en montage θ - θ . Le programme utilisé permet la détection du faisceau diffracté dans la gamme $2\theta = 10$ - 70° , avec un pas de 0.06685° et un temps de comptage de 4 secondes par pas.

II. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique de mesure globale permettant l'analyse d'une population de particules représentative de l'échantillon étudié. Cette technique de mesure est basée sur le principe de la diffraction d'un faisceau laser lorsque celui-ci rencontre une particule. L'angle et l'intensité du rayonnement diffusé sont fonction du diamètre des particules et peuvent être décrits dans le cas d'une particule sphérique par la théorie de Mie. Cette théorie permet de calculer de manière précise la figure de diffusion engendrée par une particule mais la résolution des équations de ce modèle est complexe. Une approximation, la théorie de Fraunhofer, est généralement utilisée afin de simplifier les calculs et d'obtenir des résultats en un temps réduit sans connaître nécessairement les propriétés optiques du matériau analysé. Cette théorie ne peut s'appliquer toutefois que pour des particules de dimensions suffisamment importantes, de l'ordre de plusieurs micromètres.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. La source lumineuse du granulomètre est composée d'un laser hélium-néon de longueur d'onde 633 nm. L'appareil utilisé permet de mesurer des tailles de particules comprises entre 20 nm et 2 mm. L'approximation de Fraunhofer a été appliquée afin de déterminer la dispersion granulométrique de nos échantillons à partir des figures de diffusion mesurées. Les échantillons ont été dispersés dans de l'eau.

III. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

L'ensemble des échantillons sont déposés sur la surface d'un film adhésif de carbone puis observés sous vide en mode HV (High Vacuum) sous une tension de 3 kV. Au préalable, les échantillons sont également métallisés à l'or afin de rendre leur surface conductrice.

IV. Spectroscopie infrarouge

IV.1. Mode transmission

Les spectres infrarouge (IR) sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 6700 (Thermo Scientific) purgé à l'air sec. L'acquisition est faite entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 scans.

IV.2. Mode réflexion totale atténuée (ATR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Nicolet 380 équipé d'un accessoire ATR mono-réflexion MKII Golden Gate (SPECAC), lequel est muni d'un cristal diamant. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 630 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une accumulation de 32 *scans*.

IV.3. Microspectroscopie infrarouge (μ FTIR)

Les matériaux absorbant la lumière ou peu perméables à l'oxygène présentent souvent des profils d'oxydation dans la direction d'irradiation [122,172,173].

La microspectrométrie infrarouge permet d'analyser l'échantillon dans la direction perpendiculaire à la direction d'irradiation afin de vérifier la présence ou non d'hétérogénéité de dégradation dans l'épaisseur du matériau.

La procédure standard pour ce type d'analyse, illustrée en Figure A., est de découper à l'aide d'un microtome (LEICA) une tranche de l'échantillon irradié d'environ $60\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Du fait de la forte élasticité de l'EVA, l'échantillon à découper est trempé dans de l'azote liquide juste avant la découpe. La tranche ainsi découpée est maintenue à l'horizontale sur un porte échantillon et analysée en transmission à l'aide du microscope infrarouge couplé au spectrophotomètre.

Les analyses infrarouges de microspectroscopie ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Nicolet 6700 équipé d'un microscope Thermo Nicolet Continuum. Les spectres sont enregistrés tous les $10\text{ }\mu\text{m}$ dans l'épaisseur de l'échantillon de départ. Le faisceau d'analyse mesure $20\text{ }\mu\text{m}$ par $75\text{ }\mu\text{m}$ et est orienté dans le sens de l'épaisseur,

représenté en rouge sur la figure 5, pour augmenter la précision de mesure. Les spectres sont enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans.

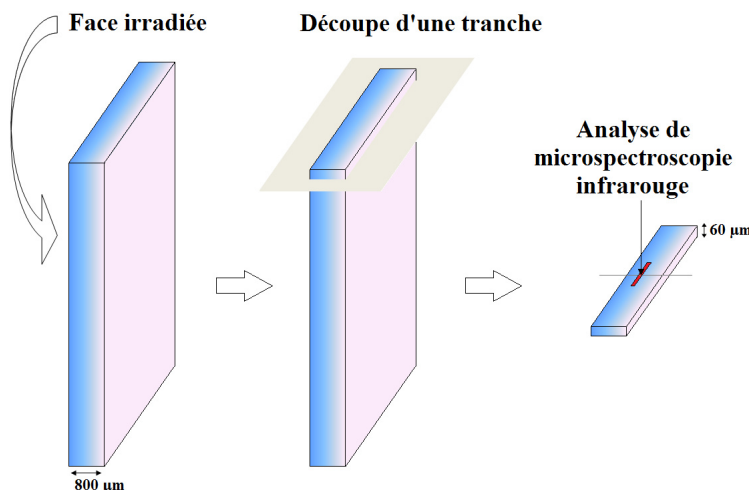


Figure A.1 : Procédure pour la microspectroscopie infrarouge d'un film composite épais irradiée

V. Spectroscopie UV visible

Les caractéristiques optiques des films dans le domaine UV-visible sont déterminées en enregistrant les spectres en réflexion totale et en transmission totale entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectromètre Shimadzu de type UV 2600 équipé d'une sphère d'intégration (ouverture spectrale 5 nm ; pas de mesure : 0,5 nm).

L'utilisation de la sphère d'intégration permet d'effectuer des mesures sur des échantillons particulièrement diffusants [173].

- La Figure A.2a illustre l'acquisition de la ligne de base permettant de compenser les dérives liées aux paramètres environnementaux, aux variations de l'intensité des sources lumineuses ainsi que d'autres dérives liées à l'appareillage. De la poudre de BaSO_4 compactée, appelée « référence standard », est utilisée comme référence pour la compensation de la ligne de base et pour l'acquisition du faisceau de référence au cours de la mesure. Cette compensation est effectuée avant chaque série de mesures ou changement de configuration de l'appareil.

- La Figure A.2b illustre l'acquisition d'un spectre en réflexion totale. Un angle de 8° est formé entre le faisceau incident et la normal à la surface de l'échantillon, ce qui permet de prendre en compte les composantes diffuse et spéculaire de la réflexion par l'échantillon lors de la mesure.

- La Figure A.2c illustre l'acquisition d'un spectre en transmission totale. Le faisceau de mesure arrive perpendiculairement à l'échantillon, la partie de lumière transmise frappe la référence standard avec un angle de 8° et est réfléchi à l'intérieur de la sphère de manière majoritairement diffuse. Ce mode permet de prendre en compte l'ensemble de la lumière transmise par l'échantillon lors de la mesure.

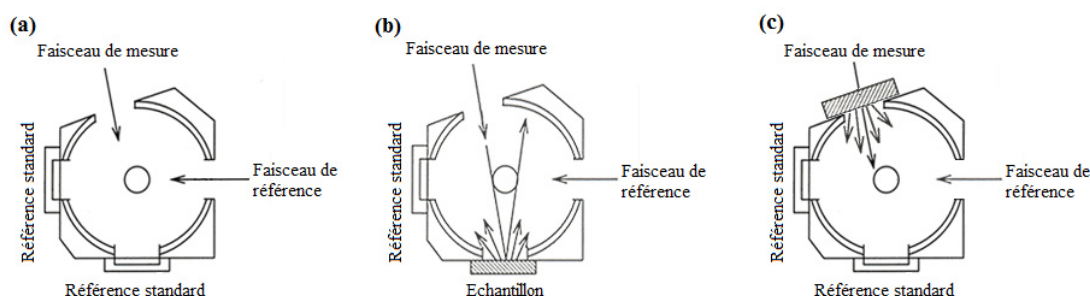


Figure A.2 : Principe d'acquisition en spectroscopie UV-visible : compensation par une ligne de base (a) ; mesure en réflexion totale (b) ; mesure en transmission totale (c)

VI. Spectroscopie de luminescence en rendement quantique

Les spectres d'excitation en rendement quantique, d'émission intégrée de la charge luminescente et son rendement quantique de photoluminescence ont été obtenus à l'aide d'un dispositif commercialisé sous la référence C9920-02G (Hamamatsu)

Cet appareil est équipé d'une source d'excitation monochromatisée Xénon (150 W, 250-950 nm, avec une résolution de bande spectrale inférieure à 5 nm), d'une sphère d'intégration (Spectralon Coating, $\varnothing = 3.3$ inch) et d'un analyseur multicanaux photonique permettant des mesures sur la plage 200-950 nm avec une résolution inférieure à 2 nm. La Figure A.3 présente le schéma du montage utilisé.

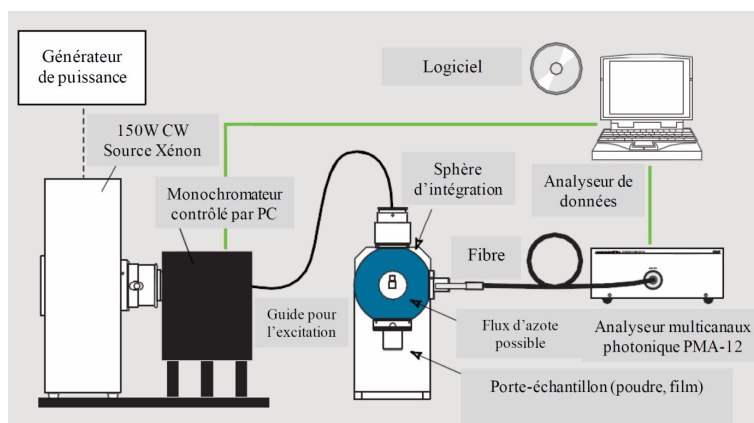


Figure A.3 : Schéma du montage utilisé pour les mesures réalisées avec le dispositif C9920-02G

ANNEXE B : Dispositifs de vieillissement photochimique

I. Enceinte SEPAP 12/24

Les expériences de photovieillissement artificiel accéléré sont effectuées dans une enceinte SEPAP 12-24 (Atlas). Cette enceinte, développée au laboratoire de photochimie [174], se compose d'une chambre parallélépipédique au centre de laquelle se trouve un carrousel pouvant accueillir jusqu'à 48 échantillons tournant à la vitesse de 4 tours min^{-1} . Chaque angle de la chambre est occupé par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Polamp 400W) comme le montre la Figure A.4a. Ces lampes sont protégées par une enveloppe en verre borosilicaté qui permet de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Le spectre de raies d'émission des lampes est représenté sur la Figure A.4b. La température des échantillons, fixée à 60 °C, est contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde de platine en contact avec un film de polyéthylène situé sur la tourelle. Dans ces enceintes, les échantillons sont irradiés à l'air ambiant, c'est-à-dire en présence d'oxygène atmosphérique.

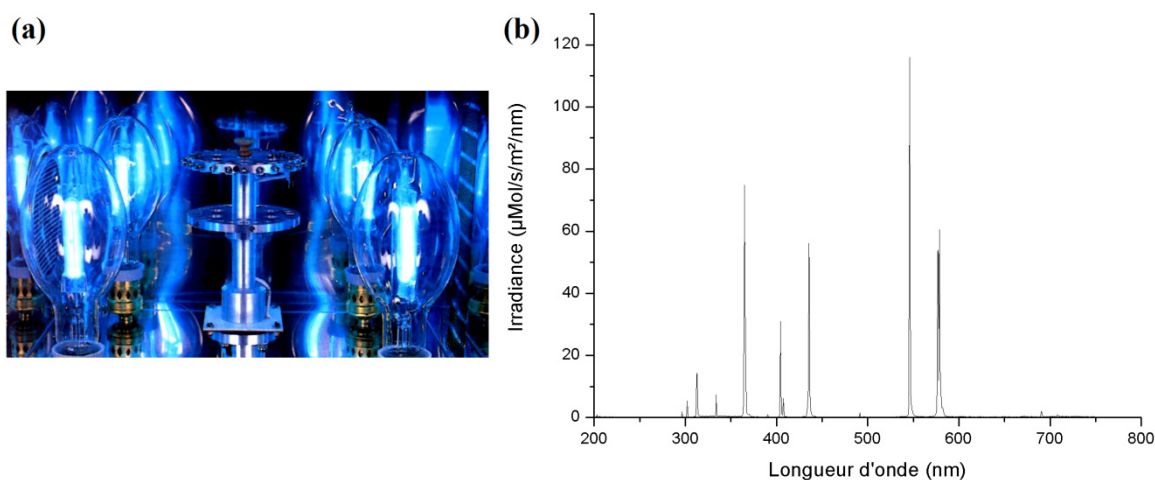


Figure A.4 : Photo de l'intérieur d'une enceinte SEPAP 12-24 (a) ; irradiance d'une lampe de SEPAP mesurée au radiomètre à 20 cm d'une lampe (b).

II. Suntest XLS

Les expériences de photooxydation du P3HT ont été réalisées dans une enceinte Suntest XLS+ (Atlas). Ce dispositif est constitué d'une chambre d'irradiation à l'intérieur de laquelle se trouve un tube à arc de xénon de 2200 W (Figure A.5a et b). La puissance émise par la lampe entre 300 et 800 nm peut être ajustée entre 250 à 765 W m^{-2} . Dans notre cas, les expériences de vieillissement ont été menées à 80 °C avec une puissance de 750 W m^{-2} entre

300 et 800 nm. L'irradiance perçue par les échantillons est donnée sur la Figure A.5c. La lampe est positionnée derrière un filtre éliminant les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. Les échantillons sont fixes et positionnés horizontalement face à la lampe. La température est régulée à l'aide d'un corps noir situé dans le même plan que les échantillons.

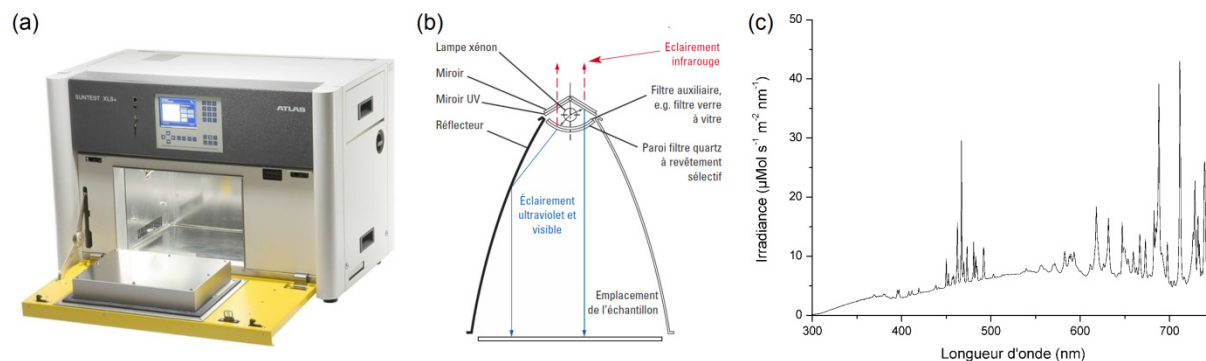


Figure A.5 : Enceinte Suntest XLS+ (a), Schéma d'une chambre d'irradiation (b), irradiance de la lampe à arc de xénon filtrée mesurée au radiomètre au niveau de la surface des échantillons (c)

III. Enceinte 365

Des expériences de photovieillissement artificiel accéléré sont également effectuées dans une enceinte 365 équipée d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression protégée par une enveloppe en verre borosilicaté filtrant les longueurs d'onde autres que 365 nm à plus ou moins 5 nm. La température dans l'enceinte est fixée à 50 °C.

IV. Filtres passe-haut

Afin de modifier la longueur d'onde d'irradiation des échantillons, un filtre passe-haut en verre a été utilisé. Son spectre d'absorption UV-visible est donné en Figure A.6a. L'effet de ce filtre sur l'irradiance des lampes de SEPAP est illustré en Figure A.6b.

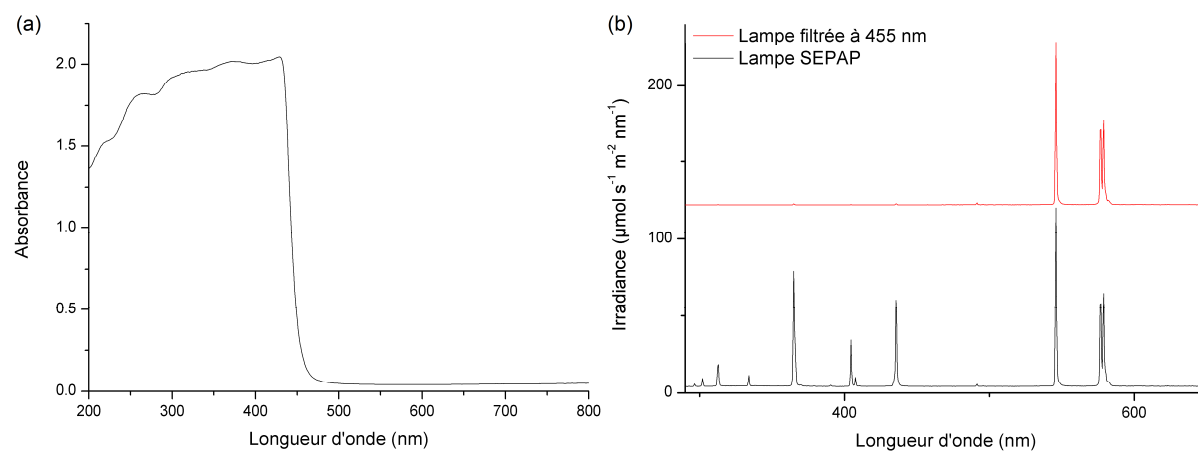


Figure A.6 : Absorbance du filtre passe-haut (a) ; irradiance d'une lampe de SEPAP et irradiance après filtrage (b)

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. E. Becquerel, « Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques », *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **1839** ; 9 : 145-149.
- [2] A. E. Becquerel, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **1839** ; 9 : 561-567.
- [3] C. E. Fritts, « On a new form of selenium photocell », *American Journal of Science* **1883** ; 26 : 465-472
- [4] R. S. Ohl, « Light-sensitive electric device », **1941** U.S. Patent No. 2,402,662
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, « A new silicon P-N junction photocell for converting solar radiation into electrical power », *Journal of Applied Physics* **1954** ; 25(5) : 676-677
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977** ; (16) : 578-580
- [7] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Applied Physics Letters* **1985** ; 48(2) : 183-186
- [8] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger and F. Wudl, « Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to Buckminsterfullerene », *Science* **1992** ; 258(5087) : 1474-1476
- [9] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao and C. L. Wilkins, « Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives », *Journal of Organic Chemistry* **1995** ; 60(3) : 532-538
- [10] P. Destruel and I. Seguy, « Les cellules photovoltaïques organiques », *Techniques de l'ingénieur* **2004**, RE 25
- [11] J.-M. Nunzi, « Organic photovoltaic materials and devices », *C. R. Physique* **2002** ; 3 : 523-542
- [12] P. E. Shaw, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, « Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene) », *Advanced Materials* **2008** ; 20(18) : 3516-3520
- [13] A. Pivrikas, N.S. Sariciftci, G. Juška and R. Österbacka, « A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **2007** ; 15(8) : 677-696
- [14] K. H. Lee, P. E. Schwenn, A. R. G. Smith, H. Cavaye, P. E. Shaw, M. James, K. B. Krueger, I. R. Gentle, P. Meredith and P. L. Burn, « Morphology of all-solution-processed "bilayer" organic solar cells », *Advanced Materials* **2011** ; 23(6) : 766-770
- [15] C. Winder and N. S. Sariciftci, « Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells », *Journal of Materials Chemistry* **2004** ; 14(7) : 1077-1086
- [16] R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen and R. Oboodi, « Processible and environmentally stable conducting polymers* », *Synthetic Metals* **1986** ; 15(2-3) : 169-174
- [17] R. D. McCullough and R. D. Lowe, « Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes) », *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications* **1992** ; 1 : 70-72
- [18] T.-A. Chen and R. D. Rieke, « Polyalkylthiophenes with the smallest bandgap and the highest intrinsic conductivity », *Synthetic Metals* **1993** ; 60(2) : 175-177
- [19] H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, « Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers », *Science* **1998** ; 280(5370) : 1741-1744
- [20] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec and A. J. Heeger, « Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer », *Advanced Functional Materials* **2007** ; 17(4) : 632-636
- [21] P. W. M. Blom, V. D. Mihaileti, L. J. A. Koster and D. E. Markov, « Device physics of polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells », *Advanced Materials* **2007** ; 19(12) : 1551-1566
- [22] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu and G. Li, « Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells », *Journal of the American Chemical Society* **2009** ; 131(43) : 15586-15587

- [23] M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, P. Schilinsky and C. N. Hoth, « Near IR sensitization of organic bulk heterojunction solar cells: towards optimization of the spectral response of organic solar cells », *Advanced Functional Materials* **2010** ; 20(2) : 338-346
- [24] V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees and M. M. Wienk, « Electron transport in a methanofullerene », *Advanced Functional Materials* **2003** ; 13(1) : 43-46
- [25] T. B. Singh, N. Marjanović, G. J. Matt, S. Günes, N. S. Sariciftci, A. Moutaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer and S. Bauer, « High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C60 films », *Organic Electronics* **2005** ; 6(3) : 105-110
- [26] M. T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, « Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV:PCBM 'plastic' solar cells », *Chemical Communications* **2003** ; 17 : 2116-2118
- [27] S. Cook, R. Katoh and A. Furube, « Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM », *Journal of Physical Chemistry C* **2009** ; 113(6) : 2547-2552
- [28] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, S. R. Scully and M. D. McGehee, « Incomplete Exciton Harvesting from Fullerenes in Bulk Heterojunction Solar Cells », *Nano Letters* **2009** ; 8(12) : 4037-4041
- [29] M. T. Dang, L. Hirsch and G. Wantz, « P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research », *Advanced Materials* **2011** ; 23(31) : 3597-3602
- [30] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, « Stability/degradation of polymer solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008** ; 92(7) : 686-714
- [31] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez and N. Lemaître, « Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011** ; 95(5) : 1315-1325
- [32] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez and N. Lemaître, « The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered », *Polymer Degradation and Stability* **2009** ; 94(6) : 898-907
- [33] K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, « Air-Stable Polymer Electronic Devices », *Advanced Materials* **2007** ; 19(18) : 2445-2449
- [34] J. Li, S. Kim, S. Edington, J. Nedy, S. Cho, K. Lee, A. J. Heeger, M. C. Gupta and J. T. Yates Jr, « A study of stabilization of P3HT/PCBM organic solar cells by photochemical active TiO_x layer », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011** ; 95(4) : 1123-1130
- [35] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis and D. S. Ginley, « Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer », *Applied Physics Letters* **2006** ; 89(14) : 143517
- [36] K. Norrman, S. A. Gevorgyan, and F. C. Krebs, « Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H₂¹⁸O Labeling », *Applied Materials and Interfaces* **2009** ; 1(1) : 102-112
- [37] M. T. Lloyd, D. C. Olson, P. Lu, E. Fang, D. L. Moore, M. S. White, M. O. Reese, D. S. Ginley and J. W. P. Hsu, « Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells », *Journal of Materials Chemistry* **2009** ; 19(41) : 7638-7642
- [38] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley, J. R. Durrant, « Degradation of organic solar cells due to air exposure », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006** ; 90(20) : 3520-3530
- [39] M. P. de Jong, L. J. van IJendoorn, and M. J. A. de Voigt, « Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes », *Applied Physics Letters* **2000** ; 77(14) : 2255-2257
- [40] M. S. Ryu, H. J. Cha and J. Jang, « Improvement of operation lifetime for conjugated polymer : fullerene organic solar cells by introducing a UV absorbing film », *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2010** ; 94(2) : 152-156
- [41] H. Sun, J. Weickert, H. C. Hesse and L. Schmidt-Mende, « UV light protection through TiO₂ blocking layers for inverted organic solar cells », *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2011** ; 95(12) : 3450-3454

- [42] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer, « A new encapsulation solution for flexible organic solar cells », *Thin Solid Films* **2006** ; 511-512 : 349-353
- [43] J. Ahmad, K. Bazaka, L. J. Anderson, R. D. White and M. V. Jacob, « Materials and methods for encapsulation of OPV : A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013** ; 27 : 104-117
- [44] F. C. Krebs, « Encapsulation of polymer photovoltaic prototypes », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006** ; 90(20) : 3633-3643
- [45] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, and S. M. George, « Ca test of Al₂O₃ gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers », *Applied Physics Letters* **2006** ; 89(3) : 031915
- [46] M. Hanika, H.-C. Langowski, U. Moosheimer and W. Peukert, « Inorganic layers on polymeric films – Influence of defects and morphology on barrier properties », *Chemical Engineering and Technology* **2003** ; 26(5) : 605-614
- [47] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett and M. B. Sullivan, « Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays », *Displays* **2001** ; 22(2) : 65-69
- [48] M. S. Weaver, L. A. Michalski, K. Rajan, M. A. Rothman, J. A. Silvernail, J. J. Brown, P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. Zumhoff, « Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates », *Applied Physics Letters* **2002** ; 81(16) : 2929-2931
- [49] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer and A. Meyer, « Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007** ; 91(5) : 379-384
- [50] P. Madakasira, K. Inoue, R. Ulbricht, S. B. Lee, M. Zhoub, J. P. Ferraris, A. A. Zakhidov, « Multilayer encapsulation of plastic photovoltaic devices », *Synthetic Metals* **2005** ; 155(2) : 332-335
- [51] D.-S. Wu, T.-N. Chen, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, Y.-P. Chen, R.-H. Horng and F.-S. Juang, « Transparent barrier coatings for flexible organic light-emitting diode applications », *Chemical Vapor Deposition* **2006** ; 12(4) : 220-224
- [52] T.-N. Chen, D.-S. Wu, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, Y.-P. Chen, R.-H. Horng, « Improvements of permeation barrier coatings using encapsulated Parylene interlayers for flexible electronic applications », *Plasma Processes and Polymers* **2007** ; 4(2) : 180-185
- [53] N. Kim, W. J. Potscavage Jr., B. Domercq, B. Kippelen and S. Graham, « A hybrid encapsulation method for organic electronics », *Applied Physics Letters* **2009** ; 94(16) : 163308
- [54] T.-N. Chen, D.-S. Wu, C.-Y. Lin, C.-Ch. Wu, R.-H. Horng, « Thermal effects and plasma damage upon encapsulation of polymer solar cells », *Thin Solid Films* **2009** ; 517(14) : 4179-4183
- [55] M. A. Priolo, D. Gamboa, K. M. Holder and J. C. Grunlan, « Super gas barrier of transparent polymer-clay multilayer ultrathin films », *Nano Letters* **2010** ; 10(12) : 4970-4974
- [56] S. Amberg-Schwab, M. Hoffmann, H. Bader and M. Gessler, « Inorganic-organic polymers with barrier properties for water vapor, oxygen and flavors », *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998** ; 13(1-3) : 141-146
- [57] C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Holländer, A. Wedel and K. Noller, « Development of high barrier films on flexible polymer substrates », *Thin Solid Films* **2006** ; 502(1-2) : 99-103
- [58] S. Amberg-Schwab, U. Weber, A. Burger, S. Nique and R. Xalter, « Development of passive and active barrier coatings on the basis of inorganic-organic polymers », *Monatshefte für Chemie* **2006** ; 137(5) : 657-666
- [59] G. Choudalakis and A.D. Gotsis, « Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review », *European Polymer Journal* **2009** ; 45(4) : 967-984
- [60] M. Alexandre and P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials », *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000** ; 28(1-2) : 1-63
- [61] M. Strange, D. Plackett, M. Kaasgaard and F. C. Krebs, « Biodegradable polymer solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008** ; 92 : 805-813

- [62] J. Gaume, C. Taviot-Gueho, S. Cros, A. Rivaton, S. Thérias and J.-L. Gardette, « Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012** ; 99 : 240-249
- [63] H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, L. Lüer, J. Hauch, H. Peisert and T. Chassé, « Photodegradation of P3HT - A systematic study of environmental factors », *Chemistry of Materials* **2011** ; 23(2) : 145-154
- [64] H. Hintz, C. Sessler, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf and T. Chassé, « Wavelength-dependent pathways of poly-3-hexylthiophene photo-oxidation », *Chemistry of Materials* **2012** ; 24(14) : 2739-2743
- [65] A. Tournebize, P.-O. Bussièrre, A. Rivaton, J.-L. Gardette, H. Medlej, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, F. C. Krebs and K. Norrman, « New insights into the mechanisms of photodegradation/stabilization of P3HT:PCBM active layers using poly(3-hexyl-d13-thiophene) », *Chemistry of Materials* **2013** ; 25(22) : 4522-4528
- [66] D. L. Dexter, « Possibility of luminescent quantum yields greater than unity », *Physical Review* **1957** ; 108(3) : 630-633
- [67] W.W. Piper, J.A. DeLuca and F.S. Ham, « Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides : Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light », *Journal of Luminescence* **1974** ; 8(4) : 344-348
- [68] J.L. Sommerdijk, A. Bril and A.W. de Jager, « Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium », *Journal of Luminescence* **1974** ; 8(4) : 341-343
- [69] B.S. Richards, « Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006** ; 90(9) : 1189-1207
- [70] B.S. Richards, « Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006** ; 90(15) : 2329-2337
- [71] W. Shockley and H. J. Queisser, « Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells », *Journal of Applied Physics* **1961** ; 32(3) : 510-519
- [72] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, « Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons », *Journal of Applied Physics* **2002** ; 92(3) : 1668-1674
- [73] A. Shalav, B.S. Richards and M.A. Green, « Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance : Up-conversion », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007** ; 91(9) : 829-842
- [74] X. Huang, S. Han, W. Huang and X. Liu, « Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters », *Chemical Society Reviews* **2013** ; 42(1) : 173-201
- [75] B. C. Rowan, L. R. Wilson and B. S. Richards, « Advanced Material Concepts for Luminescent Solar Concentrators », *IEEE journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2008** ; 14(5) : 1312-1322.
- [76] M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, « Thirty years of luminescent solar concentrator research : Solar energy for the built environment », *Advanced Energy Materials* **2012** ; 2(1) : 12-35
- [77] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh and B. S. Richards, « Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009** ; 93(8) : 1182-1194
- [78] F. Wang, Z. Chen, L. Xiao, B. Qu and Q. Gong, « Enhancement of the power conversion efficiency by expanding the absorption spectrum with fluorescence layers », *Optics Express* **2011** ; 19(S3) : A361-A368
- [79] W. Xu, H. Song, D. Yan, H. Zhu, Y. Wang, S. Xu, X. Bai, B. Donga and Y. Liu, « $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ UV to visible conversion nano-films used for organic photovoltaic solar cells », *Journal of Materials Chemistry* **2011** ; 21(33) : 12331-12336
- [80] S. Engmann, M. Machalet, V. Turkovic, R. Rösch, E. Rädlein, G. Gobsch, and H. Hoppe, « Photon recycling across a ultraviolet-blocking layer by luminescence in polymer solar cells », *Journal of Applied Physics* **2012** ; 112(4) : 034517
- [81] H. Lange, « Luminescent europium activated strontium aluminate », **27 décembre 1966**, US patent No. 3,294,699
- [82] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, « A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ », *Journal of Electrochemical Society* **1996** ; 143(8) : 2670-2673

- [83] T. Peng, L. Huajun, H. Yang and Chunhua Yan, « Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties », *Materials Chemistry and Physics* **2004** ; 85(1) : 68-72
- [84] J. Geng and Z. Wu, « Synthesis of long afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors through microwave route », *Journal of Materials Synthesis and Processings* **2002** ; 10(5) : 245-248
- [85] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, and D. Golberg, « Formation of crystalline SrAl_2O_4 nanotubes by a roll-up and post-annealing approach », *Angewandte Chemie* **2006** ; 118(30) : 5044-5048
- [86] X. Qiu, Y. Xu and X. Qiao, « Synthesis of SrAl_2O_4 from a mixed-metal citrate precursor », *Materials Letters* **2007** ; 61(13) : 2731-2734
- [87] T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang and C. Yan, « Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ phosphor nanoparticles », *Materials Letters* **2004** ; 58(3-4) : 352-356
- [88] W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu and W. M. Yen, « Crystal growth and characterization of $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$: SrAl_2O_4 and $\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$: CaAl_2O_4 by the LHPG method », *Journal of Crystal Growth* **1999** ; 200(1-2) : 179-184
- [89] W. S. Shi, H. Yamada, K. Nishikubo, H. Kusaba and C. N. Xu, « Novel structural behavior of strontium aluminate doped with europium », *Journal of the Electrochemical Society* **2004** ; 151(5) : H97-H100
- [90] Y. Cheng, Y. Zhao, Y. Zhang and X. Cao, « Preparation of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fibers by electrospinning combined with sol-gel process », *Journal of Colloid and Interface Science* **2010** ; 344(2) : 321-326
- [91] M. Avdeev, S. Yakovlev, A. A. Yaremchenko and V. V. Kharton, « Transitions between $\text{P}_{21}, \text{P}_{63}(\sqrt{3}A)$, and $\text{P}_{63}22$ modifications of SrAl_2O_4 by *in situ* high-temperature X-ray and neutron diffraction », *Journal of Solid State Chemistry* **2007** ; 180(12) : 3535-3544
- [92] Frédéric Clabau, « Phosphorescence : Mécanismes et nouveaux matériaux », 159 p. Thèse : Science des Matériaux : Université de Nantes : **2006**
- [93] F. C. Palilla, A. K. Levine and M. R. Tomkus, « Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAI_2O_4 activated by divalent europium », *Journal of Electrochemical Society* **1968** ; 115(8) : 642-644
- [94] M. Nazarov, M.G. Brik, D. Spassky, B. Tsukerblat, A. Nor Nazida, M.N. Ahmad-Fauzi, « Structural and electronic properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ from density functional theory calculations », *Journal of Alloys and Compounds* **2013** ; 573(4) : 6-10
- [95] T. Nakamura, K. Kaiya, N. Takahashi, T. Matsuzawa, M. Ohta, C. C. Rowlands, G. M. Smith and P. C. Riedi, « High frequency EPR investigations of gadolinium(III)-doped strontium aluminates » *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001** ; 3(9) : 1721-1723
- [96] K. Kaiya, N. Takahashi, T. Nakamura, T. Matsuzawa, G.M. Smith and P.C. Riedi, « EPR studies of europium(II)-doped strontium aluminate phosphors » *Journal of Luminescence* **2000** ; 87-89 : 1073-1075
- [97] A. Nag and T.R.N. Kutty, « Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ », *Journal of Alloys and Compounds* **2003** ; 354(1-2) : 221-231
- [98] A. Nag and T.R.N. Kutty, « The mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.2$) and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14-x}\text{B}_x\text{O}_{25}$ ($0.1 < x < 0.4$) co-doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} », *Materials Research Bulletin* **2004** ; 39(3) : 331-342
- [99] J. Niittykoski, T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, M. Parkkinen and M. Tukiä, « Effect of boron substitution on the preparation and luminescence of Eu^{2+} doped strontium aluminates », *Journal of Alloys and Compounds* **2004** ; 374(1-2) : 108-111
- [100] T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, « Effects of Composition on the Long Phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor Crystals », *Journal of Electrochemical Society* **1997** ; 144(9) : L243-L245
- [101] C. M. B. Henderson, D. Taylor, « The structural behaviour of the nepheline family : (1) Sr and Ba aluminates (MAI_2O_4) », *Mineralogical Magazine* **1982** ; 45(337) : 111-127
- [102] Q. Xiao, L. Xiao, Y. Liu, X. Chen and Y. Li, « Synthesis and luminescence properties of needle-like $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ phosphor via a hydrothermal co-precipitation method », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010** ; 71(7) : 1026-1030

- [103] Y.-F. Xu, D.-K. Ma, M.-L. Guan, X.-A. Chen, Q.-Q. Pan and S.-M. Huang, « Controlled synthesis of single-crystal $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanosheets with long-lasting phosphorescence », *Journal of Alloys and Compounds* **2010** ; 502(1) : 38-42
- [104] X. Y. Chen, C. Ma, X. X. Li, C. W. Shi, X. L. Li and D. R. Lu, « Novel necklace-like $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (M = Sr, Ba, Ca) phosphors via a CTAB-assisted solution-phase synthesis and postannealing approach », *Journal of Physical Chemistry* **2009** ; 113(7) : 2685-2689
- [105] M. P. Pechini, « Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor », **11 Juin 1967**, US Patent No. 3,330,697
- [106] X. Ying, Z. Li, S. P. Bao and P. T. Ji, « Porous $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+} (\text{Eu}^{3+}), \text{Dy}^{3+}$ (M = Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method : The effect of solvents », *Optical Materials* **2011** ; 34(1) : 48-55
- [107] X. Fu, H. Yamada and C.-N. Xu, « Property of highly oriented $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ film on quartz glass substrates and its potential application in stress sensor », *Journal of the Electrochemical Society* **2009** ; 156(9) : J249-J252
- [108] R. Zheng, L. Xu, W. Qin, J. Chen, B. Dong, L. Zhang and H. Song, « Electrospinning preparation and photoluminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ nanowires », *Journal of Materials Science* **2011** ; 46(23) : 7517-7524
- [109] Product Data Sheet 50105 Lumilux Green SN-F5
http://www51.honeywell.com/sm/lumilux/common/documents/pds_50105_e.pdf
- [110] D. Jia, « Charging curves and excitation spectrum of long persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ », *Optical Materials* **2003** ; 22(1) : 65-69
- [111] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J.-L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre and P. Dubois, « Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation », *Polymer Degradation and Stability* **2007** ; 92(10) : 1873-1882
- [112] J.-L. Gardette « Fundamental and technical aspects of the photooxidation of polymers » in Handbook of Polymer Science, S.H. Hamid (Ed.), Marcel Dekker, Inc. (N.Y.), **2000**, 671-698
- [113] J.-L. Bolland and G. Gee, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins », *Transactions of the Faraday Society* **1946** ; 42 : 236-243
- [114] J. Lemaire, J.-L. Gardette, A. Rivaton and A. Roger « Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol-A polycarbonate and aromatic polyurethanes - A short review » *Polymer Degradation and Stability*, **1986** ; 15(1) : 1-13
- [115] B. Ranby and J. F. Rabek, « Photo-degradation, photo-oxidation and photo-stabilization of polymers », *Wiley-Interscience* **1975** p.573
- [116] J.-F. Glikman, « Oxydation photo-thermique des copolymères éthylène-acétate de vinyle, éthylène-acrylate d'éthyle, éthylène-acide acrylique », 201 p. Thèse : Chimie-Physique : Université de Clermont II : **1987**
- [117] J. H. Adams, « Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation », *Journal of Polymer Science Part A-1* **1970** ; 8(5) : 1077-1090
- [118] J.-L. Gardette, « Infrared spectroscopy in the study of the weathering and degradation of polymers » in Handbook of Vibrational Spectroscopy (Editors J.M.Chalmers &P.R.Griffiths), Wiley, **2002**, vol.4, 2514-2522
- [119] J.-F. Glikman, R. Arnaud and J. Lemaire, Photo-oxydation et photolyse de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle à courte et grandes longueurs d'onde, *Die Makromolekulare Chemie* **1987** ; 188(5) : 987-1004
- [120] J. Lemaire, R. Arnaud and J.-L. Gardette. « The role of hydroperoxides in photooxidation of polyolefins, polyamides and polyurethane elastomers », *Pure and Applied Chemistry*, **1983** ; 55(10) : 1603-1614
- [121] A.W. Czanderna and F.J. Pern, Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant : A critical review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1996** ; 43(2) : 101-181
- [122] X. Jouan and J.-L. Gardette, « Development of a micro (FTIR) spectrometric method for characterisation of heterogeneities in polymer films », *Polymer Communications* **1987** ; 28 : 329-331
- [123] J. Buil and J. Verdu, « Photooxydation du polyéthylène – 2 : Rôle des diènes et triènes conjugués dans l'amorçage de la photooxydation du PEbd », *European Polymer Journal* **1979** ; 15(4) : 389-393

- [124] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky and S. Therias, « Photo- and thermal-oxidation of polyethylene : Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content » *Polymer Degradation and Stability*, **2013** ; 98(11) : 2383-2390
- [125] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez and J.-L. Gardette, « Photooxidation of polypropylene / Montmorillonite nanocomposite. Part 1 : Influence of nanoclay and compatibilising agent » *Chemistry of Materials* **2004** ; 16(3) : 377-383
- [126] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez and J.-L. Gardette, « Photooxidation of polypropylene / Montmorillonite nanocomposite. Part 2 : Interactions with stabilisers and influence on the rate of oxidation » *Chemistry of Materials* **2005** ; 17(5) : 1072-1078
- [127] P.-O. Bussière, J. Peyroux, G. Chadeyron and S. Therias, « Influence of functional nanoparticles on the photostability of polymer materials : Recent progress and further applications », *Polymer Degradation and Stability* **2013** ; 98 (12): 2411-2418
- [128] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, J.-L. Gardette, C. Da Silva, B. Haidar and A. Vidal « Photooxidation of EPDM/Montmorillonite nanocomposites » *Polymer Degradation and Stability* **2005** ; 90(1) : 78-85
- [129] F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Therias and J.-L. Gardette, « Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposite formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant » *Polymer* **2005** ; 46(11) : 3571-3578
- [130] S. Morlat-Therias, E. Fanton, N. S. Tomer, R. Sravendra, R. P. Singh and J.-L. Gardette, « Photooxidation of vulcanized EPDM/Montmorillonite nanocomposites », *Polymer Degradation and Stability* **2006** ; 91(12) : 3033-3039
- [131] S. Bocchini, S. Morlat-Therias, J.-L. Gardette and G. Camino, « Influence of Nanodispersed Boehmite on polypropylene photooxidation » *Polymer Degradation and Stability* **2007** ; 92(10) : 1847-1856
- [132] S. Bocchini, S. Morlat-Therias, J.-L. Gardette and G. Camino, « Influence of nanodispersed hydrotalcite on polypropylene photooxidation », *European Polymer Journal* **2008** ; 44(11) : 3473-3481
- [133] S. Therias, J.-F. Larché, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, M. Murariu and P. Dubois « Photochemical Behavior of Polylactide/ZnO Nanocomposite Films », *Biomacromolecules* **2012** ; 13(10) : 3283-3291
- [134] K.O. Awitor, A. Rivaton, J.-L. Gardette, A.J. Down and M.B. Johnson, « Photo-protection and photocatalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films », *Thin Solid Films* **2008** ; 516(8) : 2286-2291
- [135] M. Morreale, N. T. Dintcheva and F. P. La Mantia, « The role of filler type in the photo-oxidation behaviour of micro- and nano-filled polypropylene », *Polymer International* **2011** ; 60(7) : 1107-1116
- [136] H. Althues, J. Henle and S. Kaskel, « Functional inorganic nanofillers for transparent polymers », *Chemical Society Reviews* **2007** ; 36(9) : 1454-1465
- [137] M. C. Tan, S. D. Patil and R. E. Riman, « Transparent infrared-emitting CeF_3 : Yb-Er polymer nanocomposites for optical applications », *Applied Materials & Interface* **2010** ; 2(7) : 1884-1891
- [138] C. Ye, Y. Bando, G. Shen, and D. Golberg, « Formation of Crystalline SrAl_2O_4 Nanotubes by a Roll-Up and Post-Annealing Approach », *Angewandte Chemie* **2006** ; 118(30) : 5044-5048
- [139] B. Cheng, H. Liu, M. Fang, Y. Xiao, S. Leia and L. Zhang, « Long-persistent phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanotubes », *Chemical Communications* **2008** ; (8) : 944-946
- [140] Y.-F. Xu, D.-K. Ma, M.-L. Guan, X.-A. Chen, Q.-Q. Pan, S.-M. Huang, « Controlled synthesis of single-crystal $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanosheets with long-lasting phosphorescence » *Journal of Alloys and Compounds* **2010** ; 502(1) : 38-42
- [141] X. Y. Chen, C. Ma, X. X. Li, C. W. Shi, X. L. Li and D. R. Lu, « Novel necklace-like $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (M) Sr, Ba, Ca) phosphors via a CTAB-assisted solution-phase synthesis and postannealing approach », *Journal of Physical Chemistry C* **2009** ; 113(7) : 2685-2689
- [142] Z. Xue, S. Deng and Y. Liu, « Synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanosheets », *Physica B : Condensed Matter* **2012** ; 407(18) : 3808-3812
- [143] J. Geng and Z. Wu, « Synthesis of Long Afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors through Microwave Route », *Journal of Materials Synthesis and Processing* **2002** ; 10(5) : 245-248

- [144] Z. Fu, S. Zhou, Y. Yu and S. Zhang, « Combustion synthesis and luminescence properties of nanocrystalline monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ », *Chemical Physics Letters* **2004** ; 395(4-6) : 285–289
- [145] T. Penga, H. Yanga, X. Pua, B. Hua, Z. Jianga and C. Yan, « Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ phosphor nanoparticles », *Materials Letters* **2004** ; 58(3-4) : 352-356
- [146] H. Song, D. Chen, W. Tang and Y. Peng, « Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ phosphor by combustion method and its phosphorescence properties », *Displays* **2008** ; 29(1) : 41–44
- [147] R. Zhang, G. Han, L. Zhang and B. Yang, « Gel combustion synthesis and luminescence properties of nanoparticles of monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ », *Materials Chemistry and Physics* **2009** ; 113(1) : 255-259
- [148] G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin and J.-P. Boilot, « New insights into size effects in luminescent oxide nanocrystals », *Journal of Physical Chemistry C* **2009** ; 113(43) : 18699-18706
- [149] G. Mie, « Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen », *Annalen der Physik* **1908** ; 25 : 377-345
- [150] <http://www.philiplaven.com>
- [151] C.F. Bohren and D.R. Huffman, « Absorption and Scattering of Light by Small Particles », New York : Wiley, 1983, p. 530
- [152] M. J. Weber, « Handbook of optical materials », *CRC Press* **2009** : p. 536
- [153] K. R. McIntosh, J. N. Cotsell, J. S. Cumpston, A. W. Norris, N. E. Powell and B. M. Ketola, « An optical comparison of silicone and EVA encapsulants for conventional silicon PV modules : A ray-tracing study », *Photovoltaic Specialists Conference 34th IEEE* **2009** : 544-549
- [154] G. Ghosh, « Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals », *Optics Communications* **1999** ; 163(1-3) : 95-102
- [155] H. V. Van de Hulst, « Light scattering by small particles », *Dover Publication Inc., New York* **1981** p.470
- [156] Romain Pierrat, « Propagation et émission du rayonnement en milieu diffusant. Application à l'imagerie des milieux complexes. », 257 p. Thèse : Physique : Ecole Centrale Paris : **2007**
- [157] J.C. Maxwell Garnett, « Colours in metal glasses and in metallic films », *Philosophical Transaction of the Royal Society A* **1904** ; 203(359-371) : 385-420
- [158] P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A. A. Sorokin, V. E. Semenov, D. Dadon, L. P. Martin and M. Rosen, « A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries », *Journal of Applied Physics* **1996** ; 80(7) : 3992-4000
- [159] B. Michel and A. Lakhtakia, « On the application of the strong property fluctuation theory for homogenizing chiral-in-chiral composites », *Journal of Physics D : Applied Physics* **1996** ; 29(6) : 1431–1440
- [160] D. A. G. Bruggeman, « Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen – I », *Annalen der Physik (Leipzig)* **1935** ; 24(5) : 636-679
- [161] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez and N. Lemaître, « Effects of long-term UV-visible irradiation in the absence of oxygen on P3HT and P3HT PCBM blend », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010** ; 94(10) : 1572-1577
- [162] S. Holdcroft, « A Photochemical Study of Poly(3-hexylthiophene) », *Macromolecules* **1991** ; 24(17) : 4834-4838
- [163] M. S. A. Abdou and S. Holdcroft, « Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution », *Macromolecules* **1993** ; 26(11) : 2954-2962
- [164] M. S.A. Abdou and S. Holdcroft, « Solid-state photochemistry of π -conjugated poly(3-alkylthiophenes) », *Canadian Journal of Chemistry* **1995** ; 73(11) : 1893-1901
- [165] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, « Involvement of singlet oxygen in the solid-state photochemistry of P3HT », *Macromolecular Rapid Communications* **1995** ; 29(22) : 1823-1827
- [166] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez and N. Lemaître, « The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered », *Polymer Degradation and Stability* **2009** ; 94(6) : 898-907

- [167] J. Berkowitz, G.B. Ellison, D. Gutman, « Three methods to measure RH bond energies » *Journal of Physical Chemistry* **1994** ; 98(11) : 2744-2765
- [168] M. Manceau, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, UFR sciences et technologies, Clermont-Ferrand, **2009**
- [169] M. Manceau, J. Gaume, A. Rivaton, J.-L. Gardette, G. Monier and L. Bideux, « Further insights into the photodegradation of poly(3-hexylthiophene) by means of X-ray photoelectron spectroscopy », *Thin Solid Films* **2010** ; 518(23) : 7113-7118
- [170] H. Hintz, C. Sessler, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf and T. Chassé, « Wavelength-dependent pathways of poly-3-hexylthiophene photo-oxidation », *Chemistry of Materials* **2012** ; 24(14) : 2739-2743
- [171] A. Tournebize, P.-O. Bussière, A. Rivaton, J.-L. Gardette, H. Medlej, R. C Hiorns, C. Dagron-Lartigau, F. C. Krebs and K. Norrman, « New insights into the mechanisms of photodegradation/stabilization of P3HT:PCBM active layers using poly(3-hexyl-d13-thiophene) », *Chemistry of Materials* **2013** ; 25(22) : 4522-4528
- [172] X. Jouan, C. Adam, D. Fromageot, J.-L. Gardette and J. Lemaire, « Microspectrophotometric determinations of product 'Profiles' in photooxidized matrices », *Polymer Degradation and Stability* **1989** ; 25(2-4) : 247-265
- [173] J.-L. Gardette, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », *Techniques de l'ingénieur, Traité « Analyses et Caractérisation »*, **1997**, PE 3762
- [174] J. Lemaire, R. Arnaud and J.-L. Gardette, *Revue Générale des caoutchoucs et du plastique* **1981** ; 613 : 87-92

Résumé – Ce travail est consacré à l'étude du comportement photochimique d'un encapsulant multifonctionnel de cellules photovoltaïques organiques (CPO) dont la finalité est d'augmenter à la fois la durée de vie et le rendement de conversion des cellules. L'étude rapportée dans ce manuscrit porte sur le développement d'un revêtement permettant la conversion lumineuse du rayonnement UV solaire, ce dernier étant un facteur important de dégradation des CPO à base de P3HT et ne contribuant que faiblement à la conversion photovoltaïque. Dans un premier temps cette étude a porté sur l'élaboration d'une couche de conversion à partir d'une matrice polymère en EVA et d'une charge luminescente inorganique ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$). Dans un second temps, l'évolution des propriétés physiques et chimiques de cette couche de conversion sous irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm a été étudiée. La présence des charges s'est révélée être un facteur pro-dégradant des films composites, sans pour autant que le mécanisme de dégradation du polymère ne soit affecté. L'étude des conditions de propagation de la lumière dans les films diffusants par l'application de la théorie de Mie a mis en évidence une possible augmentation du trajet optique des photons dans certains films composites. Ce phénomène pourrait contribuer à expliquer l'origine du comportement photochimique particulier des films étudiés. C'est finalement une preuve de concept qui a été recherchée pour l'utilisation d'un revêtement multifonctionnel pour l'amélioration et la conservation des propriétés de conversion d'une CPO à base de P3HT.

Mots-clefs – photodégradation, photovoltaïque organique, revêtement luminescent, couche de conversion, diffusion de la lumière

Abstract – This work is devoted to the study of the photochemical behavior of a multifunctional coating dedicated to the encapsulation of organic solar cells (OSC), elaborated with the aim of improving both the lifetime of the cells and their efficiency. The study reported in this manuscript focuses on the development of a coating allowing the conversion of UV sunlight, this last greatly damaging P3HT based OSC and poorly contributing to the photovoltaic conversion. A composite film was then elaborated by incorporating an inorganic luminescent filler ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) in Ethyl Vinyl Acetate copolymer (EVA). The modifications of chemical and physical properties of these films were investigated upon irradiation using wavelengths beyond 300 nm. The presence of fillers was revealed to be a pro-degrading factor of the composite films, without existence of any change of the degradation mechanism of the polymer. The propagation of light within these films was carefully investigated by applying Mie theory. The results highlight a possible increase of the light optical path in composite films due to scattering. This phenomenon might contribute to explain the photochemical behavior of the studied films. At last, a proof of concept was searched for the design of multifunctional coatings able to increase and preserve the conversion properties of a P3HT based OSC.

Keywords – photodegradation, organic photovoltaic, luminescent coating, conversion layer, light scattering